

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OPTOELEKTRONİK UYGULAMALARA YÖNELİK İKİ BOYUTLU METAL
HALOJENÜR VE GEÇİŞ METALİ DİKALKOJENİT MALZEMELERİN
ÜRETİMİ VE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Habip Günalp TAŞDELEN

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Aydan YELTİK

AĞUSTOS 2023

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OPTOELEKTRONİK UYGULAMALARA YÖNELİK İKİ BOYUTLU METAL

HALOJENÜR VE GEÇİŞ METALİ DİKALKOJENİT MALZEMELERİN

ÜRETİMİ VE İNCELENMESİ

Habip Günalp TAŞDELEN

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Aydan YELTİK

Tarih: Ağustos 2023

Optoelektronik cihaz performansını Moore yasasının ölçeklendirme sınırlarının ötesine ulaştırmak için yeni malzemelere ve cihaz mimarisine dayalı teknolojilere ihtiyaç vardır. Atomik boyuttaki ince yapıları ve oluşan kuantum hapsetme etkileri sebebiyle iki boyutlu (2B) yarıiletken malzemeler, yüksek yüzey-hacim oranı, geniş optik soğurma bant aralığı ve yüksek yük mobilite değeri gibi önemli yapısal ve elektronik özelliklere sahip olabilmektedir. Tez kapsamında, optoelektronik uygulamalar açısından önemli sonuçlar verme potansiyeline sahip metal halojenür 2B bizmut triiyodür (BiI_3) ve geçiş metali dikalkojenit tek katmanlı 2B molibden disülfür (MoS_2) malzemelerin yüksek kristallikte ve geniş alanlı üretimleri yapılmıştır. Malzemelerin sentezi aşamasında fiziksel buhar taşınımı, altın katman destekli eksfoliasyon ve kimyasal buhardan biriktirme yöntemleri kullanılmıştır. Malzemelerin ayrıntılı yapısal ve optik incelemeleri optik görüntüleme, taramalı elektron mikroskopisi/enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, X-ışını difraktometrisi, atomik kuvvet mikroskopisi, 3B lazer taramalı eş odaklı mikroskopi, optik absorpsiyon spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve fotoluminesans (PL) spektroskopisi yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki malzemenin de yüksek kristallik

özelliklerinin ortaya çıkarılmasının yanı sıra dolaylı enerji bant yapısından doğrudan bant yapısına geçtiği PL ve Raman analizleri ile gösterilmiştir. BiI₃ nanokristalleri onlarca mikron geniş yanal alanlı, 10 nanometrenin altında kalınlıkta katmanlı yapıda ve kristallik özelliklerini koruyacak şekilde üretilebilmiştir. BiI₃ nanokristallerde kalınlığa bağlı olarak 576 nanometreye kadar PL kayması gözlenmiştir. Ayrıca, büyütme basıncı, sıcaklığı ve sürenin kristal büyümesine etkileri incelenerek 25 Torr, 290 °C ve sıfır dakika bekleme süresinin ince kristal oluşumu için optimum koşul olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, MoS₂ nanokristalleri tek katman kalınlığında (0.64 nm) ve onlarca mikron geniş yanal alanlı olarak sentezlenmiştir. Ayrıca, santimetre boyutunda tek katman MoS₂ filmler de bu tez çalışmasında üretilmiştir. Raman modları arasındaki farkın üçgensel prizma kristaller ve film için sırasıyla 21.14 ve 19.66 cm⁻¹ olduğu gösterilerek tek katman üretimi teyit edilmiştir. PL tepe noktalarının ise sırasıyla 680 ve 645 nm olduğu analizler sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Tez kapsamında, bir veya birden fazla katmanlı yapıdaki 2B metal halojenür ve geçiş metali dikalkojenit nanoyapıların üretilmesi ve detaylı incelemelerinin yapılması ile bu malzemelerin yapısal ve optik özelliklerine dair bilgi havuzuna katkı sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İki boyutlu yarıiletken, Bizmut triiyodür, Molibden disülfid, Kristal büyütme, Eksfoliasyon, Fotofiziksel özellikler.

ABSTRACT

Master of Science

GROWTH AND INVESTIGATION OF TWO DIMENSIONAL METAL HALIDE AND TRANSITION METAL DICHALCOGENIDE MATERIALS FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

Habip Günalp TAŞDELEN

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Asst. Prof. Aydan YELTİK

Date: August 2023

Novel materials and device architecture-based technologies are needed to extend optoelectronic device performance beyond the scaling limits of Moore's law. Two-dimensional (2D) semiconductor materials can have important structural and electronic properties, such as high surface-to-volume ratio, wide optical absorption band gap, and high charge mobility value, due to their atomically fine structures and quantum confinement effects. Within the scope of the thesis, metal halide 2D bismuth triiodide (BiI_3) and transition metal dichalcogenide monolayer 2D molybdenum disulfide (MoS_2) materials, which have the potential to give important results in terms of optoelectronic applications, have been produced with high crystallinity and large area. During the synthesis of the materials, physical vapor transport, gold layer assisted exfoliation and chemical vapor deposition methods were used. Detailed structural and optical examination of materials has been carried out by using optical imaging, scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffractometry, atomic force microscopy, 3D laser scanning confocal microscopy, optical absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, and photoluminescence (PL) spectroscopy. In addition to revealing the high crystallinity properties of both

materials, it has been shown by PL and Raman analyzes that the indirect energy transitions from the band structure to the direct band structure. BiI₃ nanocrystals could be produced with a wide lateral area of tens of microns, a layered structure under 10 nanometers thick, and preserving their crystalline properties. Depending on the thickness, PL shifts of up to 576 nanometers were observed in BiI₃ nanocrystals. In addition, the effects of growth pressure, temperature and duration on crystal growth were examined and it was found that 25 Torr, 290 °C and zero minutes waiting time were the optimum conditions for ultrathin crystal formation. On the other hand, MoS₂ nanocrystals were synthesized with a single layer thickness (0.64 nm) and a large lateral area of tens of microns. In addition, centimeter-sized single-layer MoS₂ films were also grown in this thesis. Monolayer production was confirmed by showing that the difference between Raman modes was 21.14 and 19.66 cm⁻¹ for triangular prism crystals and film, respectively. As a result of the analysis, it was revealed that the PL peaks were 680 and 645 nm, respectively. Within the scope of the thesis, the production and detailed investigations of 2D metal halide and transition metal dialcogenide nanostructures in one or more layered forms have contributed to the knowledge pool on the structural and optical properties of these materials.

Keywords: Two dimensional semiconductor, Bismuth triiodide, Molybdenum disulfide, Crystal growth, Exfoliation, Photophysical properties.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarını benden esirgemeyen, cesaretlendirici yaklaşımlarından dolayı hocam Dr. Aydan Yeltik'e, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Mikro ve Nanoteknoloji Bölümü öğretim üyelerine, ADMAResearch grup üyelerinden Alp Yılmaz'a ve Dr. Gonca Aras'a, tez çalışmam boyunca 121M601 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a, deneysel çalışmalardaki bilgi ve tecrübelerini bizlerle paylaşan Prof. Dr. Nihan Koşku Perkgöz'e ve Prof. Dr. Feridun Ay'a,

Tez çalışmam boyunca dostluklarını esirgemeyen Fatih Ahmet Aluç'a, Abdüssamed Kaplan'a, Emrullah Ülker'e ve Halil İbrahim Karacakol'a,

Bugünlere gelmemde payları olan, desteklerini sürekli hissettiğim ve başarılarımın en büyük mimarları olan annem Sefiye Taşdelen'e, babam Hasan Taşdelen'e ve kardeşim Gülsüm Göksu Taşdelen'e,

Minnetlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
KISALTMALAR	xix
SEMBOL LİSTESİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Kristal Büyütmenin Termodinamiği	3
2.1.1 Çekirdeklenme	3
2.1.1.1 Homojen çekirdeklenme	3
2.1.1.2 Heterojen çekirdeklenme	4
2.1.1.3 Çekirdeklenme hızı	6
2.1.2 Kristal büyümesi	6
2.2 İki Boyutlu Malzemeler.....	8
2.2.1 Metal halojenür: Bizmut triiyodür (BiI_3)	8
2.2.1.1 Kristal yapısı	9
2.2.1.2 Optik özellikleri	10
2.2.1.3 Üretim yöntemleri	12
2.2.1.4 Karakterizasyonu	14
2.2.2 Geçiş metali dikalkojenit: Molibden disülfid (MoS_2).....	16
2.2.2.1 Kristal yapısı	16
2.2.2.2 Optik özellikleri	19
2.2.2.3 Üretim yöntemleri	21
2.2.2.4 Karakterizasyonu	26
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	31
3.1 Malzemeler.....	31
3.2 Karakterizasyon Yöntemleri	31
3.2.1 Optik görüntüleme	31
3.2.2 Taramalı elektron mikroskopisi/enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi	32
3.2.3 X-ışını difraktometrisi.....	32
3.2.4 Atomik kuvvet mikroskopisi.....	32
3.2.5 3B lazer taramalı eş odaklı mikroskopi.....	33
3.2.6 Optik absorpsiyon spektroskopisi	33
3.2.7 Raman spektroskopisi	34
3.2.8 Fotoluminesans spektroskopisi	34
4. 2B BiI_3 YAPILARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU	35
4.1 Fiziksel Buhar Taşınımı Yöntemi Kullanılarak Kristal Büyütme.....	35
4.1.1 Büyütme basıncının etkisi.....	36
4.1.2 Büyütme sıcaklığı ve süresinin etkisi.....	39
4.2 Altın Katman Destekli Eksfoliasyon Yöntemi Kullanılarak Üretim	46

5. TEK KATMANLI 2B MoS₂ YAPILARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU	49
5.1 Kimyasal Buhardan Biriktirme Yöntemi Kullanılarak Kristal Büyütme	49
5.2 Optik ve Yapısal Karakterizasyon.....	50
5.3 Raman ve Fotolüminesans Spektroskopisi Analizleri	53
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	73



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bir sıvı-alttaş arayüzünde küresel bir katının çekirdeklenirken oluşan denge durumu.....	5
Şekil 2.2 : Dolu bir alanın oranını ve arayüzey serbest enerjisindeki değişim derecesini veren görsel.....	8
Şekil 2.3 : BiI ₃ kristal yapısının üstten ve yandan gösterimi	9
Şekil 2.4 : BiI ₃ nano plakalar için (a) Uv-vis absorbands spektrumu (b)(F(R)hv) ^{1/2} vs foton enerji grafiği.....	10
Şekil 2.5 : BiI ₃ kristalleri için (αhv) ^{1/2} grafiği. (b) PVT ve çözelti prosesi ile sentezlenen BiI ₃ filminin Tauc grafiği. Tek tabaka BiI ₃ bant yapısı ve durum yoğunlukları (c) SOC etkili (d) SOC etkisi olmadan.....	12
Şekil 2.6 : (a) BiI ₃ için fiziksel buhar taşınım yöntemi ile üretimin şematik gösterimi, (b) Dikey Bridgman metodunun şematik gösterimi, (c) Fiziksel ve kimyasal buhar taşınım yöntemlerinin kıyaslanması, (d) Farklı vakum ortamlarındaki fiziksel buhar taşınım sistemlerinin buharlaşma yolları	13
Şekil 2.7 : BiI ₃ tekli kristallerin (a) XRD analizi, (b) Uv-Vis geçirgenliği ve yansıtmasını gösteren grafik, bant aralığını hesaplamak için (αhv) ^{1/2} -hv grafiği	14
Şekil 2.8 : BiI ₃ nano kristallerinin (a) Raman spektrumu, (b) PL spektrumu, (c) AFM görüntüleri ve kalınlıkları.....	15
Şekil 2.9 : (a) BiI ₃ nano kristallerinin Raman spektrumu. BiI ₃ ince filminin (b) Raman spektrumu, (c) PL spektrumu, (d) Dolaylı bant aralığını hesaplamak için çizilen (αhv) ^{1/2} - hv grafiği	16
Şekil 2.10 : MoS ₂ kristal yapısı. Mo atomları mavi ve S atomları sarı renktedir	17
Şekil 2.11 : 2B TMD'lerin üç farklı kristal fazı	18
Şekil 2.12 : (a) Tek katmanlı MoS ₂ kristal yapısı, (b) Trigonal prizmatik 2H MoS ₂ ve oktahedral 1T MoS ₂ birim hücreleri, (c) Üç boyutlu MoS ₂ yapısının ve tek katman kalınlığının gösterimi, (d) Yaygın kullanılan poli-tipli MoS ₂ şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.13 : (a) Farklı katman sayılarındaki MoS ₂ 'in optik soğurma katsayıları, (b) MoS ₂ filmlerinin UV-Vis soğurma spektrumları, (c) MoS ₂ filmlerinin PL spektrumları. (d) Farklı katman sayılarındaki MoS ₂ 'in Raman spektrumları....	21
Şekil 2.14 : (a) Mekanik eksfoliasyon adımlarını gösteren şema, (b) Altın katman destekli mekanik eksfoliasyon adımlarını gösteren şema, (c) Sıvı fazlı eksfoliasyon adımlarını gösteren şema	23
Şekil 2.15 : CVD yöntemi ile MoS ₂ elde edilmesinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.16 : (a) Öncül MoO ₃ filmi kullanılarak büyütülen MoS ₂ pullarının PL spektrumu, (b) Alttaş üzerindeki desenin çizgilerinin taşıyıcı gaz ile paralel olduğu konfigürasyonda büyütülmüş MoS ₂ pullarının PL spektrumu, (c) Alttaş üzerindeki desenin çizgilerinin taşıyıcı gaza dik yönde olduğu konfigürasyonda büyütülmüş MoS ₂ pullarının PL spektrumu.....	27
Şekil 2.17 : (a,b) Farklı Na oranı içeren cam lamel kullanarak büyütülen MoS ₂ 'lerin PL spektrumları (Glass 1, Glass 2'den daha yüksek Na oranına sahiptir).....	27

Şekil 2.18 : (a) MoS ₂ ve diğer TMD'ler için Raman aktif titreşim modlarının moleküler şemaları, (b) Tavlama sıcaklığı arttıkça 1T MoS ₂ 'den 2H MoS ₂ 'ye bırakılan Raman spektrumlarının gelişimi, c) MoS ₂ 'nin değişen katmanları için Raman spektrumları	29
Şekil 2.19 : (a) Tek katmanlı MoS ₂ pulunun AFM görüntüsü, (b) Öncül olarak MoO ₃ filmi kullanılarak büyütülmüş MoS ₂ pulunun AFM görüntüsü, (c) Farklı Na oranı içeren cam lamel kullanarak büyütülen MoS ₂ 'lerin AFM görüntüleri ve histogramları (Glass 1, Glass 2'den daha yüksek Na oranına sahiptir)	30
Şekil 4.1 : BiI ₃ kristallerinin PVT ile büyütülmesinin konfigürasyonu	35
Şekil 4.2 : Farklı basınçlar altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI ₃ tekli kristalleri optik görüntüleri(a) 8 Torr (b) 15 Torr, (c) 25 Torr, (d) 30 Torr ve (e) 50 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI ₃ tekli kristallerin optik görüntüleri	36
Şekil 4.3 : 25 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI ₃ kristalinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDS spektrumu.....	37
Şekil 4.4 : (a) 25 Torr (SP2) ve 30 Torr (SP4) basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen yığın BiI ₃ kristallerinin XRD analizi sonuçları (b) Yığın BiI ₃ kristallerinin farklı lazer güçlerindeki Raman kaymaları.....	38
Şekil 4.5 : Farklı basınç altında üretilen yığın BiI ₃ kristallerinin absorpsiyon spektrumları: (a) 25 Torr basınç altında ve Si alttaş yüzeyinde büyütülen kristallere ve (b) 8 Torr ve tüpün iç yüzeyinden büyütülen kristallere ait	39
Şekil 4.6 : Farklı sıcaklıklarda 10 dakika büyütme yapılarak SiO ₂ /Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI ₃ kristallerinin optik görüntüsü (a) 350 °C, (b) 320 °C ve (c) 290 °C.....	40
Şekil 4.7 : Farklı sıcaklıklarda büyütme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak SiO ₂ /Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI ₃ kristallerinin optik görüntüsü (a) 350 °C, (b) 320 °C ve (c) 290 °C	40
Şekil 4.8 : 350 °C'de büyütme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak sentezlenen BiI ₃ kristallerinin optik görüntüleri (a,c,e) ve kalınlık profilleri (b,d,f).....	41
Şekil 4.9 : 350 °C'de büyütme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak sentezlenen BiI ₃ kristallerinin PL pozisyonlarının (a) optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları.....	42
Şekil 4.10 : 320 °C'de 10 dakika büyütme yapılarak sentezlenen BiI ₃ kristallerinin optik görüntüleri (a,c) ve kalınlık profilleri (b,d).....	42
Şekil 4.11 : 320 °C'de 10 dakika büyütme yapılarak sentezlenen BiI ₃ kristallerinin PL pozisyonlarının (a) optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları	43
Şekil 4.12 : 320 °C'de 10 dakika büyütme yapılarak sentezlenen BiI ₃ kristallerinin PL pozisyonlarının (a) optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları	43
Şekil 4.13 : 320 °C'de büyütme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak sentezlenen BiI ₃ kristallerinin optik görüntüleri (a,c) ve kalınlık profilleri (b,d).....	44
Şekil 4.14 : 320 °C'de büyütme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak sentezlenen BiI ₃ kristallerinin PL pozisyonlarının (a) optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları.....	44
Şekil 4.15 : 320 °C'de büyütme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak sentezlenen BiI ₃ kristallerinin PL pozisyonlarının (a) optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları.....	45
Şekil 4.16 : (a) 10 dakika büyütme ile farklı sıcaklıklarda üretilen BiI ₃ kristalinin PL spektrumları ve (b) farklı sıcaklıklarda 0 dakika bekleme yapılarak üretilen BiI ₃ kristallerin PL spektrumları.....	46
Şekil 4.17 : Altın katman destekli eksfoliasyon yönteminin şematik gösterimi	47

Şekil 4.18 : Altın destekli eksfoliasyon yapılmış BiI ₃ kristalinin 3B lazer taramalı eş odaklı mikroskop ile çekilmiş (a) optik görüntüsü ve (b) kalınlık analizi	47
Şekil 4.19 : Altın destekli eksfoliasyon yapılmış BiI ₃ kristalinin (a) PL pozisyonlarının optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları.	48
Şekil 4.20 : Altın destekli eksfoliasyon yapılmış BiI ₃ kristalinin (a) AFM görüntüsü ve (b) kalınlık analizi	48
Şekil 5.1 : Tek katmanlı MoS ₂ kristallerinin CVD ile büyütme konfigürasyonu	49
Şekil 5.2 : Tek katmanlı MoS ₂ filminin CVD ile büyütme konfigürasyonu.....	50
Şekil 5.3 : Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS ₂ tek kristalleri; (a,b) Tez kapsamında sentezlenen optik görüntüleri, (c,d) Cam destekli CVD yöntemi kullanılmadan MoS ₂ üretim denemesinden elde edilen optik görüntüleri.....	51
Şekil 5.4 : (a,b) Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS ₂ tek kristallerin AFM görüntüsü ve kalınlık profili.....	52
Şekil 5.5 : (a,b) MoS ₂ filminin optik görüntüleri.....	53
Şekil 5.6 : Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS ₂ tek kristallerinin (a) Farklı noktalardan alınmış Raman tayfları (b) Gauss eğrilerine göre ayrıştırılmış Raman tayfları (d) PL tayflarının tepe noktaları (c) E _{12g} Raman modunun tepe noktaları (d) A _{1g} Raman modunun tepe noktaları	54
Şekil 5.7 : Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS ₂ tek kristallerinin (a,b) Farklı noktalardan alınmış PL tayflarının optik görüntüleri ve karşılaştırılmalı grafiği (c) Gauss eğrilerine göre ayrıştırılmış PL tayfları	56
Şekil 5.8 : Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS ₂ filminin; (a) Farklı noktalardan alınmış Raman tayfları, (b) Gauss eğrilerine göre ayrıştırılmış Raman tayfları, (d) PL tayflarının tepe noktaları, (c) E _{12g} Raman modunun tepe noktaları, (d) A _{1g} Raman modunun tepe noktaları	57
Şekil 5.9 : Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS ₂ filminin (a,b) Farklı noktalardan alınmış PL tayflarının optik görüntüleri ve karşılaştırılmalı grafiği (c) Gauss eğrilerine göre ayrıştırılmış PL tayfları.....	58

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

- Çizelge 4.1 : Büyütme basıncının BiI3 kristallerinin optik absorpsiyonu ve bant aralığının üzerine etkisinin incelenmesi 38
- Çizelge 4.2 : Büyütme sıcaklığı ve süresine bağlı PL spektrumlarının incelenmesi..45



KISALTMALAR

2B	: İki boyutlu
3B	: Üç boyutlu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskopisi (Atomic force microscopy)
BiI₃	: Bizmut triiyodür
BP	: Siyah fosfor
Cd	: Kadmiyum
CVD	: Kimyasal buhardan biriktirme (Chemical vapor deposition)
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (Energy dispersive X-Ray spectroscopy)
FWHM	: Maksimumun yarısının tam genişliği
GGA	: Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı
Hg	: Civa
LED	: Işık yayan diyot
MoO₃	: Molibden trioksit
MoS₂	: Molibden disülfid
Pb	: Kurşun
PBE	: Perdew–Burke–Ernzerhof
PL	: Fotoluminesans (Photoluminescence)
S	: Sülfür
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi (Scanning electron microscopy)
SOC	: Spin orbital kuplaj
TMD	: Geçiş metali dikalkojenitler
XRD	: X-ışını difraktometrisi (X-Ray diffractometry)

SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
c	Ses hızı
E	Toplam enerji
h	Planck sabiti ($6.62607015 \times 10^{-34}$ J·s)
ν	Frekans
R	İdeal gaz sabiti ($=8.31439$ J/molK)
t	Zaman
T	Sıcaklık
u	Hızın yatay bileşeni
v	Hızın düşey bileşeni
x	Yatay koordinat eksenini
y	Düşey koordinat eksenini
λ	Dalgaboyu
ρ	Yoğunluk
ω	Açısal frekans
ΔG_{homo}	Gibbs serbest enerji değişimi
σ	Serbest yüzey enerjisi
ρ_c	Yüzeydeki atomları yakalama olasılığı
ν_0	Atomik titreşim frekansı
n_i^*	Kritik çekirdek sayısının birim hacme oranı
k_B	Boltzman sabiti
T_m	Erime sıcaklığı
α	Jackson alfa faktörü
L	Erime ısısı

1. GİRİŞ

Son yıllarda optoelektronik teknolojisine olan talebin hızla artmasıyla, düşük maliyetli, yüksek hızlı, düşük enerji tüketimine sahip ve minyatürize optoelektronik cihazların geliştirilmesi ticari ve bilimsel açıdan büyük ilgi görmektedir. Silikon optoelektronik teknolojisi uzun yıllardan bu yana geliştirilmekte olmasına rağmen, bir optoelektronik sistemdeki tüm bileşenleri silikon kullanarak imal etmek büyük bir zorluk olmaya devam etmektedir. Diğer taraftan, iki boyutlu (2B) malzemeler, sıfırdan birkaç elektronvolta kadar değişen elektronik bant aralıkları sayesinde geniş kapsamlı fiziksel özellikler göstererek, yeni elektronik ve optoelektronik işlevleri keşfetmek için zengin bir platform sunmaktadır. Özellikle, atomik incelikte 2B malzemeler, ultra ince yapıları, güçlü ışık-madde etkileşimleri ve mevcut silikon fotonik teknolojisiyle uyumlulukları nedeniyle optoelektronik devrelere entegrasyon için oldukça uygundur [1].

LED, lazer, fotodetektör ve alan etkili transistör gibi farklı işlevlere sahip birçok yeni nanomalzeme tabanlı optoelektronik cihaz son zamanlarda ortaya çıkarılmıştır [2–5]. Malzemenin kalınlığı, atomik uzunluk ölçeğine indiğinde dikey yönde kuantum sınırlılık ortaya çıkarak malzemenin 2B formu oluşur. Bu dönüşüm, elektronik veya optik özelliklerde önemli değişikliklere yol açar ve ayrıca çok küçük boyutlara ölçeklenebilen optoelektronik cihazların geliştirilmesine imkan sunar. 2004 yılında mikromekanik eksfoliasyon ile bir atom kalınlığındaki grafit olan grafen yapısının üretimi neticesinde kararlı 2B malzeme varlığı realize edilmiştir [6]. Daha sonra bu yaklaşımın diğer pek çok 2B malzemeyi üretmek için uygulanabilir olduğu ortaya çıkarılmıştır [7]. Grafenin keşfinden sonra katmanlı geçiş metali dikalkojenitler (TMDler), siyah fosfor (BP), 2B geçiş metali karbürleri, karbonitrürler ve nitrürler (MXenes) gibi çok sayıda 2B malzeme bulunmuştur.

2B malzemeler benzersiz fotoelektrik özellikler ve yüksek mekanik esneklik sunar. Ayrıca, optoelektronik entegrasyonun ihtiyaçlarına mükemmel şekilde uyan CMOS üretim süreciyle iyi uyumluluk sergilerler [8,9]. Aynı zamanda, bazı 2B malzemeler görünür-kızılötesi telekomünikasyon bandı ve orta kızılötesi bölgelerinde ayarlanabilir optik yanıt gösterebilmektedir [10,11].

2B TMDler de yüksek ışık emilimi, oda sıcaklığında yüksek taşıyıcı mobilitesi ve verimli ışık emisyonu göstererek çip üzeri ışık kaynaklarının fabrikasyonu için yeni bir platform sağlamaktadır[12]. Özellikle, van der Waals yığınlı 2B heteroeklemler, küçük boyutlara, ultra ince kalınlıklara, kolay işlem yapılabilirliğe ve optoelektronik uygulamaları keşfetmek için önemli yeni fiziksel olgulara sahiptir [13]. Ayrıca, oda sıcaklığında geleneksel yarıiletken teknolojisi ile karşılaştırılabilir performanslar gösteren 2B malzemelere dayalı optoelektronik cihazlar da rapor edilmiştir [14].

Mevcut tezin temel amacı, optoelektronik uygulamalar açısından önemli sonuçlar verme potansiyeline sahip metal halojenür BiI_3 ve geçiş metali dikalkojenit MoS_2 malzemelerinin iki boyutlu ve geniş alanlı üretimi ve kapsamlı incelemelerinin gerçekleştirilmesi sayesinde yeterli arka plan bilgisinin oluşturulmasıdır. Tez kapsamında fiziksel buhar taşınımı, kimyasal buhardan biriktirme ve altın katman destekli eksfoliasyon yöntemleri kullanılarak üretilen kuantum sınırlı 2B BiI_3 ve tek katmanlı MoS_2 yapılarının çeşitli deneysel işlemlere bağlı olarak yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Tezin ikinci bölümü, kristal büyütmenin termodinamiği ve tez kapsamında üretilen iki boyutlu malzemelere dair teorik ve deneysel literatür özetini içermektedir. İlk olarak, çekirdeklenme ve kristal büyümesi mekanizmaları açıklanmıştır, ve sonrasında, 2B BiI_3 ve tek katmanlı MoS_2 malzemelerin kristal yapısı, optik özellikleri, üretim yöntemleri ve karakterizasyon sonuçları özetlenmiştir. Bölüm 3'te, bu çalışmada kullanılan malzemeler ve karakterizasyon yöntemleri açıklanmaktadır. Tez kapsamında çalışılan 2B BiI_3 yapıların üretim prosedürleri, yapısal ve optik incelemelerinin sonuçları ve tartışılması Bölüm 4'te verilmektedir. Bölüm 5 ise üretilen tek katmanlı 2B MoS_2 yapıların deneysel prosedürleri, yapısal ve optik incelemelerinin sonuçları ve tartışılmasını içermektedir. Araştırmanın genel sonuç ve önerileri Bölüm 6'da sunulmaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Kristal Büyütmenin Termodinamiği

Kristal büyütmenin termodinamiği sırasıyla çekirdeklenme ve kristalin büyümesi aşamalarını içermektedir.

2.1.1 Çekirdeklenme

Çekirdeklenme süreci, rastgele dalgalanmalar sonucu aşırı doymuş bir ortamda kristal yapıya sahip atomların kümelenme şekli oluşturması ile başlar [15–17]. Eğer bu küme kritik eşiği geçen yeterli bir boyuta ulaşırsa buna çekirdeklenme adı verilirken, stabil olamayacak kadar küçük boyutta olan kümelere embriyo adı verilir [16]. Termodinamik, kümenin büyümesinde ve şekillenmesinde büyük bir etkidir. Sıcaklık, donma noktasının altına düştükçe küme daha fazla büyüyerek boyutu artabilir. Çekirdeklenme süreci genel olarak homojen çekirdeklenme ve heterojen çekirdeklenme olmak üzere iki sınıfta değerlendirilir.

2.1.1.1 Homojen çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, yeni oluşan fazda kendiliğinden bir araya gelmesi ve büyüebilmesi olarak adlandırılır. Homojen çekirdeklenmenin oluşabilmesi için iki faktör bulunmaktadır; yeni fazın oluşumu ile ilişkili azalan serbest enerji ve küçük kümenin yüzey gerilimi.

Kristal şekle sahip bir kümenin Gibbs serbest enerji değişiminin denklemi Eşitlik (2.1) ile gösterildiği şekildedir:

$$\Delta G_{homo} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

ΔG_v , sıvı ve katı faz arasındaki birim hacim başına serbest enerji farkını gösterirken, σ ise özgül yüzey enerjisidir.

Kümenin kritik boyutunu hesaplama denklemi Eşitlik (2.2) ile gösterilmektedir:

$$\frac{\partial \Delta G_{homo}}{\partial r} = -4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \sigma = 0 \quad (2.2)$$

Kritik yarıçapı hesaplamak için ise Eşitlik (2.3) kullanılmaktadır:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (2.3)$$

Çekirdek oluşumu için Gibbs serbest enerji formülü düzenlendiğinde Eşitlik (2.4)'ü elde edilir:

$$\Delta G_{homo}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.4)$$

Yoğuşmanın gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerji bariyer yüksekliği Eşitlik (2.5) ile bulunmaktadır:

$$\Delta G_v = \frac{L\Delta T}{T_m} \quad (2.5)$$

ΔT aşırı soğumayı, L gizli ısıyı ve T_m gizli ısıyı temsil etmektedir. Son iki denklemi birleştirdiğimizde Eşitlik (2.6)'yı elde ederiz:

$$\Delta G_v = \frac{16T_m^2\pi\sigma^3}{3\Delta T^2L^2} \quad (2.6)$$

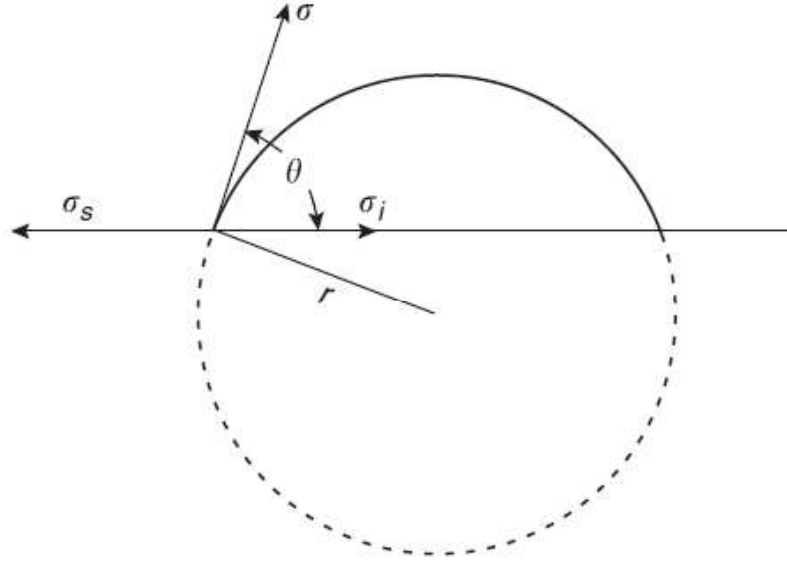
Eşitlik (2.6) değerlendirildiğinde enerji bariyerinin, ΔT karesi ile ters orantılı olduğu gözlemlenmektedir. Enerji bariyerini olabildiğince azaltmamız gerektiğinden, homojen çekirdeklenme yapabilmek için aşırı soğumaya ihtiyaç duyulmaktadır.

2.1.1.2 Heterojen çekirdeklenme

Düşük enerji bariyeri yaratması sebebiyle yabancı yüzeylerde büyüme yeni bir faz oluşumunu destekler. Bu tür büyüyen oluşumlara heterojen çekirdeklenme denmektedir. Dünya üzerinde gerçekleşen çekirdeklenmelerin çoğu heterojen çekirdeklenme sınıfında yer almaktadır. Heterojen çekirdeklenme iki aşamada gerçekleşir. Malzemenin yabancı yüzeye adsorpsiyonu ile kümelerin oluşması birinci aşama iken, ikinci aşamada yeni fazın büyüme işlemidir. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler yüzeyin enerjisi, pürüzlülüğü ve saflık durumu gibi özelliklerdir.

Şekil 2.1'de yüzey enerjilerinin şematize edilmiş hali bulunmaktadır ve damlacık, altaşın serbest yüzeylerinin ve altaş-damlacık arayüzünün spesifik yüzey enerjileri sırasıyla σ , σ_s ve σ_i simgeleriyle gösterilmiştir. Buradan çıkan denge durumunu gösteren Eşitlik (2.7):

$$\sigma_s = \sigma_i + \sigma \cos \theta \quad (2.7)$$



Şekil 2.1 : Bir sıvı-altaş arayüzünde küresel bir katının çekirdeklenirken oluşan denge durumu [15].

Embriyo üzerindeki Gibbs serbest enerji değişimi aşağıdaki Eşitlik (2.8) ile formülize edilmektedir:

$$\Delta G_{\text{het}} = -V\Delta G_v + \phi \quad (2.8)$$

V burada hacmi, ϕ ise embriyonun yüzey enerjisini temsil etmektedir. Embriyonun hacmi Eşitlik (2.9) ile hesaplanırken;

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \quad (2.9)$$

Embriyonun yüzey enerjisi Eşitlik (2.10) kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$\phi = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \sigma_{sl} + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{fs} - \sigma_{ff}) \quad (2.10)$$

Bu bilgiler ışığında, yukarıdaki denklem yeniden yazıldığında Eşitlik (2.11) elde edilmektedir:

$$\Delta G_{\text{het}} = \left(-\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{sl} \right) f(\theta) = \Delta G_{\text{homo}} f(\theta) \quad (2.11)$$

$f(\theta)$, küresel damlacığın hacminin eş yarıçapta bir küreye oranı olarak verilen bir geometrik faktörü temsil etmektedir. Kritik çap değeri denklemde yerine konulduğunda, homojen çekirdeklenme denklemi ile aynı olmakta ve Eşitlik (2.12) ile gösterilmektedir:

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 \Delta G_v^2} f(\theta) = \frac{16 \pi \sigma^3 T_m^2}{3 L^2 \Delta T^2} f(\theta) = \Delta G_{\text{homo}}^* f(\theta) \quad (2.12)$$

Heterojen çekirdeklenme, yukarıdaki eşitlikte de görüldüğü gibi geometrik faktör olan $f(\theta)$ davranışına bağlıdır.

2.1.1.3 Çekirdeklenme hızı

Çekirdeklenme hızı, atomik titreşim frekansı (v_0) ve yüzeydeki atomları yakalama ihtimaline (p_c) bağlıdır [16]. Bu bağlamda çekirdeklenme hızı aşağıdaki gibi formüle dökülmektedir:

$$I = v_0 p_c n_i^* = v_0 p_c n_0 e^{\frac{-\Delta G^*}{kT}} = v_0 p_c n_0 e^{\frac{16 \pi \sigma^3 T_m^2 f(\theta)}{3 L^2 \Delta T^2 kT}} \quad (2.13)$$

Kritik çekirdek sayısının birim hacme oranı n_i^* ile, çekirdeklenmeye karşı gelen enerji bariyeri ΔG^* ile ve homojen çekirdeklenmedeki sıvı içerisindeki atomların yoğunluğu n_0 ile temsil edilmektedir. Formülden çıkarılması beklenen sonuçta, büyük bir soğurma olayında ΔT 'den dolayı çekirdeklenme artması beklenirken, düşük sıcaklıkta atomların hareketleri azalacağından dolayı çekirdeklenmenin azalması beklenmektedir. Bu iki duruma karşılık gelen optimum değeri bulmak önemlidir ve sınırlı bir aşırı soğuma olayında maksimum çekirdeklenme gözlenmesi beklenmektedir.

2.1.2 Kristal büyümesi

Aşırı doymuş ve soğumuş bir ortamda moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşan çekirdekler, kritik boyuta ulaştığında eriyik içindeki çözünmüş atomların yüzeylerine katı-sıvı arayüzeyde bağlandıklarında kristal büyüme başlar [17]. Büyüyecek kristalin atomların yüzeylerine bağlanma olasılığı $\exp(nw/k_B T)$ formülü ile bulunur. Formülde n bağ sayısını, w her çift için bağlanma enerjisini, k_B Boltzmann sabitini, T ise Kelvin cinsinden sıcaklığı göstermektedir. Büyüme süresince yüzey boyunca yer değiştirme hızı v ile, yüzeye dik olan yer değiştirme hızı R ile sembolize edilmektedir.

Bağlanma olasılığı formülüne göre bükülen alanlarda kenarlara ve yüzey teraslarına oranla daha fazla bağlanma olacaktır ve v ile R hızları bükülen alanlarda, kenarlara ve yüzey teraslarında olacak büyüme işlemine göre açık bir şekilde daha fazla olacaktır. Kristal büyüme genel olarak beş adımda incelenir:

- 1) Öncül süblimleşmeye uğrar. Taşıyıcı gaz yardımıyla akış alttaşa taşınır.
- 2) Süblimleşmeye uğrayan öncül buhar fazında alttaş üzerine nüfuz eder.

- 3) Öncül alttaş üzerine tutunur ve alttaş yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşir.
- 4) Alttaş üzerine adsorpsiyona uğramış atomlar alttaşın üzerinde difüz eder.
- 5) Adsorpsiyona uğramış atomlar reaksiyona girerek kristali oluşturur.

Dislokasyonlar, büyüme ortamı koşulları, büyüme sıcaklığı, kristal-ortam arayüzü, kristal yapı, büyüme ortamındaki yabancı cisimler gibi parametreler R ve v oranını etkiler. R yüzeye dik yer değiştirme hızı olduğu için yüzey topografyasının oluşumunda önemli rol oynar ve kristalin farklı yüzeyleri farklı dış formların oluşumunu destekler [18].

Katı-sıvı arayüzeyde atomların yüzeylerine bağlanarak kristal büyüme aşamasına geçilirken arayüzeyin yapısı atomun yüzeyine bağlanmasında önemli rol oynar ve arayüz yapısı pürüzsüz ve pürüzlü olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sıvıdan katıya transfer pürüzlü arayüzeylerde birden fazla atomik katmanda gerçekleşirken pürüzsüz arayüzeylerde tek atomik katmanda gerçekleşmektedir. Metaller için en iyi arayüzeyin pürüzlü olduğu gösterilmiştir. Pürüzsüz arayüzeyde atomların yüzeye bağlanmasını gösteren yüzey serbest enerji Eşitlik (2.14)'de gösterilmektedir:

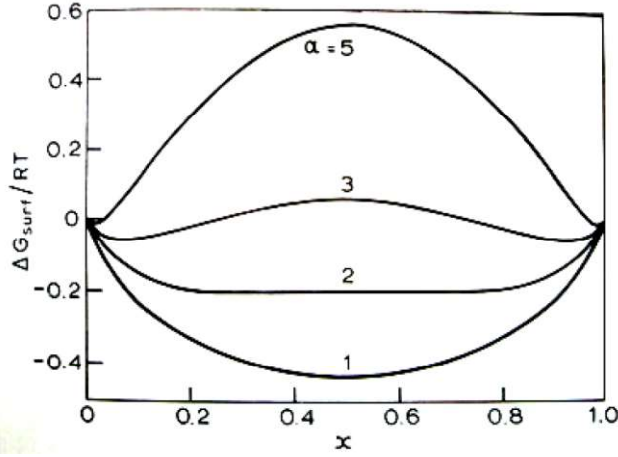
$$\Delta G = RT_m[\alpha x(1-x) - x \ln x - (1-x) \ln(1-x)] \quad (2.14)$$

Burada, R gaz sabitini, T_m erime sıcaklığını, x yüzey bölgesindeki doluluk oranını sembolize ederken α ise Jackson alfa faktörünü temsil etmektedir.

Jackson alfa faktörü, α , aşağıdaki gibi formüle edilmektedir:

$$\alpha = \frac{Lu}{k_B T_m w} \quad (2.15)$$

L erime ısısını temsil eder ve u yüzeydeki atomun en yakın komşusunu gösterirken w katının içindeki atomun en yakın komşusunu göstermektedir. Şekil 2.2'deki grafik Jackson alfa faktörü için çözümleri içerir. Grafikte $\alpha < 2$ eğrisinde, x yüzey doluluk oranı 0.5'te geniş minimum olduğu gösterilmektedir ve bu da arayüzün pürüzlü olma eğilimi olduğunu göstermektedir. Pürüzsüz arayüzeyler için $\alpha > 2$ eğrisinde $x \rightarrow 0$ ve $x \rightarrow 1$ 'de minimum değerler vermektedir. Jackson alfa faktörü malzemenin cinsine göre değişmektedir ve $\alpha < 2$ olması metalleri, $2 < \alpha < 3$ olması yarıiletkenleri ve $\alpha > 3$ olması ise polimer ve silikat olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 2.2 : Dolu bir alanın oranını ve arayüzey serbest enerjisindeki değişim derecesini veren görsel [19].

2.2 İki Boyutlu Malzemeler

Tez kapsamında üretimi ve incelemesi yapılan 2B malzemeler, metal halojenürler sınıfından Bizmut Triiyodür (BiI_3) ve TMDler sınıfından Molibdenum Disülfid (MoS_2) yarıiletkenleridir.

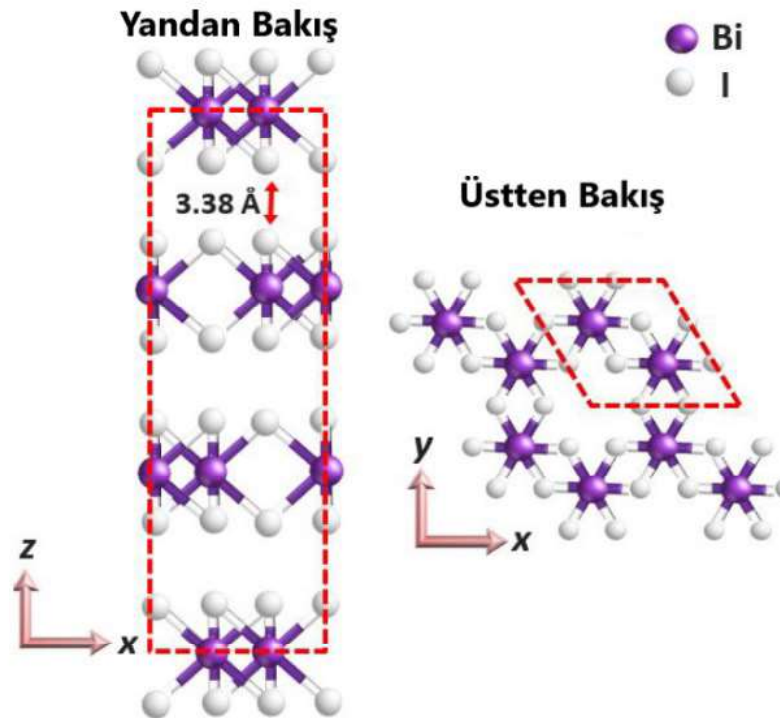
2.2.1 Metal halojenür: Bizmut triiyodür (BiI_3)

Bizmut triiyodür (BiI_3), bizmut ile iyotun reaksiyonu sonucu oluşan koyu gri katı bir bileşiktir. BiI_3 katmanlı bir yapıya sahipken, katmanlar birbirleriyle zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Bu katmanlar arasındaki zayıf van der Waals kuvvetleri BiI_3 'ün katmanları istiflenirken kusurlara yol açmaktadır fakat kusur toleransı yüksek olduğu için elektronik özelliklerinde belirgin değişimler görülmemiştir [20]. BiI_3 'ün karakteristik optik özelliklerine, güçlü içsel anizotropiye, uygulamalar için uygun bant aralığına (1.67 eV), ağır atom bileşenlerine sahip olması, n-tipi yarıiletken özellikler göstermesi ve ağır metal (Pb,Cd,Hg) içeren malzemelere nazaran toksikliğinin düşük olması gibi özellikleri optoelektronik uygulamalar için önemli bir malzeme olmasını sağlamaktadır [21–24]. Bu özelliklerden dolayı BiI_3 ince film ve kristal formları şimdiye kadar radyasyon dedektörü [25–28] ve X-ray dedektör [21,24,29,30] uygulamalarında ve BiI_3 soğurucu malzeme olarak fotovoltaik [31] uygulamalarda gelecek yıllar için umut vaat edici bir malzeme olarak çalışılmıştır. Ayrıca, mekaniksel olarak yumuşak ve esnek özellikleri sebebiyle katlanabilir optoelektronik cihazların fabrikasyonu için BiI_3 'ü önemli bir konuma getirmektedir [31]. Öte yandan, BiI_3 'ün fotoelektrik özelliklerinden olan uzun difüzyon boyuna, yüksek optik absorpsiyon

katsayısına ve yüksek elektron mobilitesine sahip olması sebebiyle fotovoltaik uygulamalar için ışık soğurucu malzeme olarak çalışılmaktadırlar.

2.2.1.1 Kristal yapısı

BiI_3 kristali, altıgen kafes çerçevesinde orta katmanda bizmut atomunu iki iyot atomu ile sıkıştırarak sandviç biçimini alacak şekilde üç katmandan oluşan bir yapıdan meydana gelmektedir ve bizmut atomlarının her biri altı iyot atomu ile bağlıdır [31]. Şekil 2.3’de BiI_3 kristal yapısının üstten ve yandan görünümü yer almaktadır ve katmanlar arası mesafe 0.338 nm ’ye sahip olduğu gösterilmektedir [32]. Rhombohedral($R\bar{3}$) kristal yapısına sahip Bizmut (III) iyodürün uzay grup numarası 148’dir ve kafes parametrelerine bakıldığında ise $a=7.516 \text{ \AA}$ ve $c = 20.718 \text{ \AA}$ olduğu görülmektedir [33]. Bizmut ve iyot atomları iyonik bağ ile bağlıdır, öte yandan BiI_3 katmanları zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Ayrıca zayıf van der Waals kuvvetleri katmanları bağlı olması anizotropik kristalografiye yol açar ve eşsiz elektriksel ve termal özelliklerin oluşmasını sağlar. Yapının anizotropik kristalografiye sahip olması sebebiyle BiI_3 kristalleri içerisinde (001) bölünme düzlemleri oluşur. (001) düzlemleri boyunca kristal büyüme tercihi olarak da bu özellikten dolayı belirlenir [17].



Şekil 2.3 : BiI_3 kristal yapısının üstten ve yandan gösterimi [32].

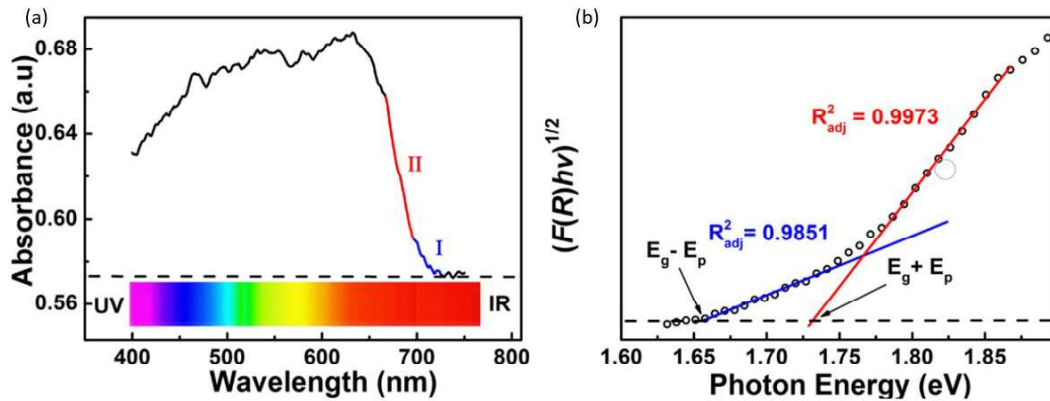
2.2.1.2 Optik özellikleri

BiI_3 , düşük elektron hareketliliğine sahip n-tipi bir yarı iletken özellikler gösterir. BiI_3 'e safsızlıklarla birlikte dolgu işlemi yapıldığında elektriksel özellikleri ayarlanabilirken ayrıca anizotropik iletken bir malzeme olduğundan yön değişkenliğine sahip olması BiI_3 'ün elektriksel özelliklerini değiştirir.

BiI_3 direkt olmayan 1.67 eV gibi geniş bant aralığına sahip olması, van der Waals kuvvetlerinin katmanlar arası zayıf bağlantıya sebep olması, eşsiz anizotropik yapısı ve kuantum hapsedme sebebiyle güçlü eksitonik emisyonu sahip olması gibi özellikler optoelektronik uygulamaları açısından BiI_3 ön plana çıkarmaktadır [32].

BiI_3 katmanlı yapıda olması sebebiyle oluşan eksitonların kafes yapısı içerisinde yol açarak kuantum etkiler oluşur. Kuantum etkiler kafes içerisinde eksitonların hareketini sınırlandırarak yüksek eksiton bağlanma enerjisine (160-180 meV) sebebiyet verir ve yüksek bağlanma enerjisi eksitonlara ısı karşısında bir direnç oluşturur [32,34]. Böylelikle, BiI_3 oda sıcaklığındaki optoelektronik uygulamalar için kullanılabilir bir malzeme olduğunu göstermektedir.

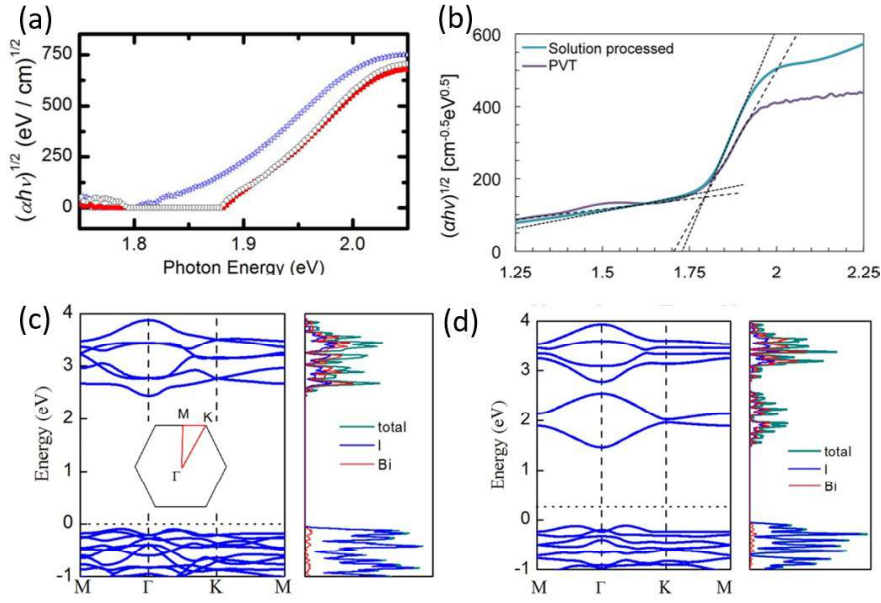
Şekil 2.4(a)'da görüldüğü gibi, Wei ve ark.(2018) BiI_3 nanoplakaların absorpsiyon başlangıç noktasının 725 nm'de ve absorpsiyon tepe noktasının 635 nm dalga boyunda olduğunu ve absorpsiyon aralığının görünür bölgenin tamamını kapsadığını saptamışlardır. Absorpsiyon grafiğinden yola çıkılarak çizilen grafikte Şekilde 2.4(b)'de görüldüğü gibi BiI_3 bant aralığı 1.69 eV olduğu tespit edilmiştir [35].



Şekil 2.4 : BiI_3 nano plakalar için (a) Uv-vis absorbans spektrumu (b) $(F(R)hv)^{1/2}$ vs foton enerji grafiği [35].

Podraza ve ark. BiI₃ yüksek optik absorpsiyon katsayısına sahip olduğunu göstermek için spektroskopik elipsometre kullanarak Şekil 2.5(a)'daki gösterildiği üzere BiI₃ tekli kristallerinin Tauc grafiği elde edilmiştir [23]. Spektroskopik elipsometri yapılan ölçümlerde BiI₃ tekli kristalleri için absorpsiyon katsayısının 10⁵ cm⁻¹'den büyük olduğu, dolaylı bant aralığının 1.67 eV ve doğrudan bant aralığının ise 1.94 eV olduğu saptanılmıştır. Öte yandan Brandt ve ark. ultraviyole-görünür spektroskopisi kullanarak kuvars alttaş üzerindeki BiI₃ ince filmin absorpsiyon katsayısının 10⁵ cm⁻¹'den küçük olduğunun gözlemlemişlerdir [31]. Bu sonuca farklı karakterizasyon tekniği ile ulaşılması ve numunedeki safsızlıkların geniş bant alt bant aralığında soğurmaya neden olmasının olabileceğini saptadılar. Ek olarak fiziksel buhar taşınım yöntemi ile sentezlenen BiI₃ ince filminin bant aralığı 1.79 eV, çözelti prosesi yöntemi ile çözelti prosesi ile sentezlenen BiI₃ ince filminin bant aralığı 1.8 eV bulunmuştur ve Tauc grafikleri Şekil 2.5(b)'de gösterilmiştir.

BiI₃ elektronik yapısını açıklamak için bazı yaklaşımlar ve hesaplamalar kullanılmaktadır. Ma ve ark. tek katmanlı BiI₃ için dolaylı bant aralığını yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanarak açıklamışlardır [36]. Sonuç olarak, spin orbital kuplaj(SOC) etkisinin BiI₃ bant aralığını daralttığını ve iyot atomunun orbitallerinin değerlik bandı maksimumuna, Bi atomlarının orbitallerinin ise iletim bandındaki minimumuna neden olduğunu gözlemişlerdir ve Şekil 2.5(c,d)'de ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Yüksek taşıyıcı hareketlilikleri ve uzun taşıyıcı difüzyon boyu küçük etkin kütlelerin getirdiği avantajlardır ve böylelikle etkin kütleleri küçülterek daha verimli güneş pilleri üretilmesi hedeflenmektedir. BiI₃ elektron difüzyon uzunluğunun 4.9 µm ve elektronun etkin kütlesi 1.85 olduğu çalışmalarda bulunmuştur [31]. Liu ve ark. elektron etkin kütlelerini, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) birlikte Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli kullanarak yığın BiI₃ için 0.68 m₀ ve tek tabaka BiI₃ içinse 0.68 m₀ etkin kütleyle sahip olduğu tespit edilmiştir [37].



Şekil 2.5 : BiI₃ kristalleri için $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği. [23] (b) PVT ve çözelti prosesi ile sentezlenen BiI₃ filminin Tauc grafiği. [31] Tek tabaka BiI₃ bant yapısı ve durum yoğunlukları (c) SOC etkili (d) SOC etkisi olmadan [36].

2.2.1.3 Üretim yöntemleri

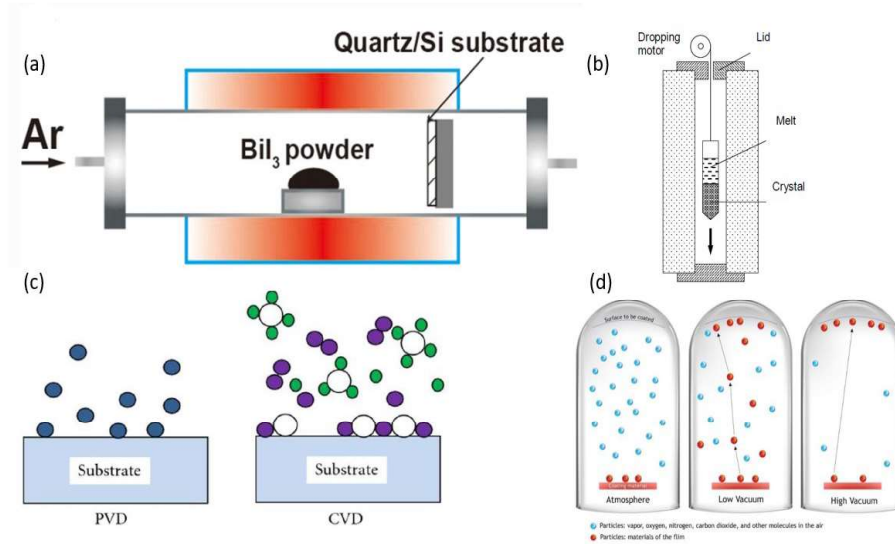
BiI₃ ince filmi ve kristalleri çözelti bazlı proses [38,39], dikey bridgman metot [17,31,40], fiziksel buhar taşınım (PVT) [17,21,27,31,33,41] gibi yöntemler ile sentezlenebilmektedir. Çözelti bazlı proses üretim giderlerini azaltmak, mekanik olarak esnek ve hafif malzemeler elde edilmesi bakımından gelecek vaat eden bir teknik olarak yer almaktadır [42,43]. Bu avantajlara rağmen, solüsyon prosesi tekniğine göre buhar bazlı yöntemlerin yüksek kalitede malzeme eldesi ve yüksek performansına sahip olması bu tekniğin eksiklikleri arasında yer alır.

Fiziksel buhar taşınım yönteminde sabit büyüme hızının olması, kristal büyüme esnasında çokyüzlü bir biçimde kristalleşme gerçekleştirebilmesi ve bunları alttaş üzerine birikim yapması ile yüksek kalitede ince filmler ve tek kristaller üretimine imkan tanımaktadır [21]. BiI₃ fiziksel buhar yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 2.6(a)'da verilmiştir [21]. Fiziksel buhar taşınım yönteminin kimyasal buhar taşınım yöntemine göre en önemli farkları kimyasal reaksiyon olmadan birikim yapabilmesidir. Şekil 2.6(c)'de bu farklar açıkça gösterilmektedir [44,45].

Dikey Bridgman metodu oldukça basit bir yönergeye sahiptir. Malzeme erime sıcaklığında olan sisteme konular ve tek kristal büyümesi için ise belirli bir sıcaklık

aralığında gradyana ve hareket hızına gereksinim duyar. Sıcak ve soğuk bölgelerindeki sıcaklık farkı malzeme büyümesi için önemli bir rol oynar [17]. Bu parametrelerin kullanımı katı-sıvı arayüzünü, dislokasyon yoğunluğunu ve tanecik boyutunu doğrudan etkiler [46]. Şekil 2.6(b)'de dikey Bridgman metodunun şematik gösterimini göstermektedir [17].

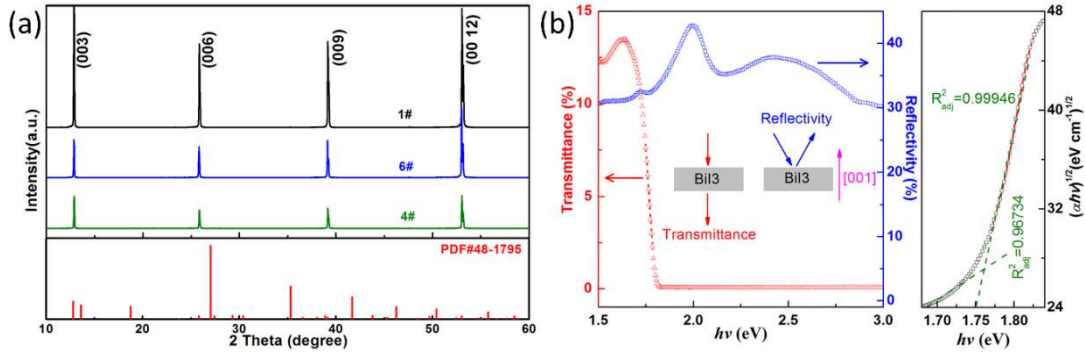
Fiziksel buhar taşınım yönteminde sistemler yarı kapalı veya kapalı ya da dikey veya yatay olacak şekilde tasarlanabilmektedir. PVT yönteminde öncül kimyasal fırının sıcak bölmesine konulmaktadır. Buharlaştırılan öncül kimyasal atomları inert gaz yardımı ile fırının soğuk bölmesine taşınır, süblimasyona uğrar ve BiI_3 tek kristaller hedef alttaş üzerine biriktirilir. Ayrıca, buhar taşınım yönteminde kristaller tromboisit morfolojisi olacak şekilde büyürler [20]. Fırının sıcak ve soğuk bölmesindeki sıcaklık farkından dolayı oluşan buhar basıncının da yardımı ile taşınım daha da hızlı olabilmektedir [17]. Ek olarak, süblimasyonun olduğu bölümün sıcaklığı malzemenin erime sıcaklığının üçte birinden fazla olmalıdır [47]. Farklı vakum ortamlarında taşınım basınçtan dolayı doğrudan etkilenir. Fazla vakumlanan ortamda taşınım daha kolayken, az vakumlanan veya atmosferde yapılacak taşınım olayları daha zor gerçekleşir. Şekil 2.6(d)'de alttaş üzerine biriken malzemenin farklı vakum gücündeki ortamlarda alacağı yolların varyasyonu göstermektedir [44].



Şekil 2.6 : (a) BiI_3 için fiziksel buhar taşınım yöntemi ile üretimin şematik gösterimi [21], (b) Dikey Bridgman metodunun şematik gösterimi [17], (c) Fiziksel ve kimyasal buhar taşınım yöntemlerinin kıyaslanması [44], (d) Farklı vakum ortamlarındaki fiziksel buhar taşınım sistemlerinin buharlaşma yolları [32].

2.2.1.4 Karakterizasyonu

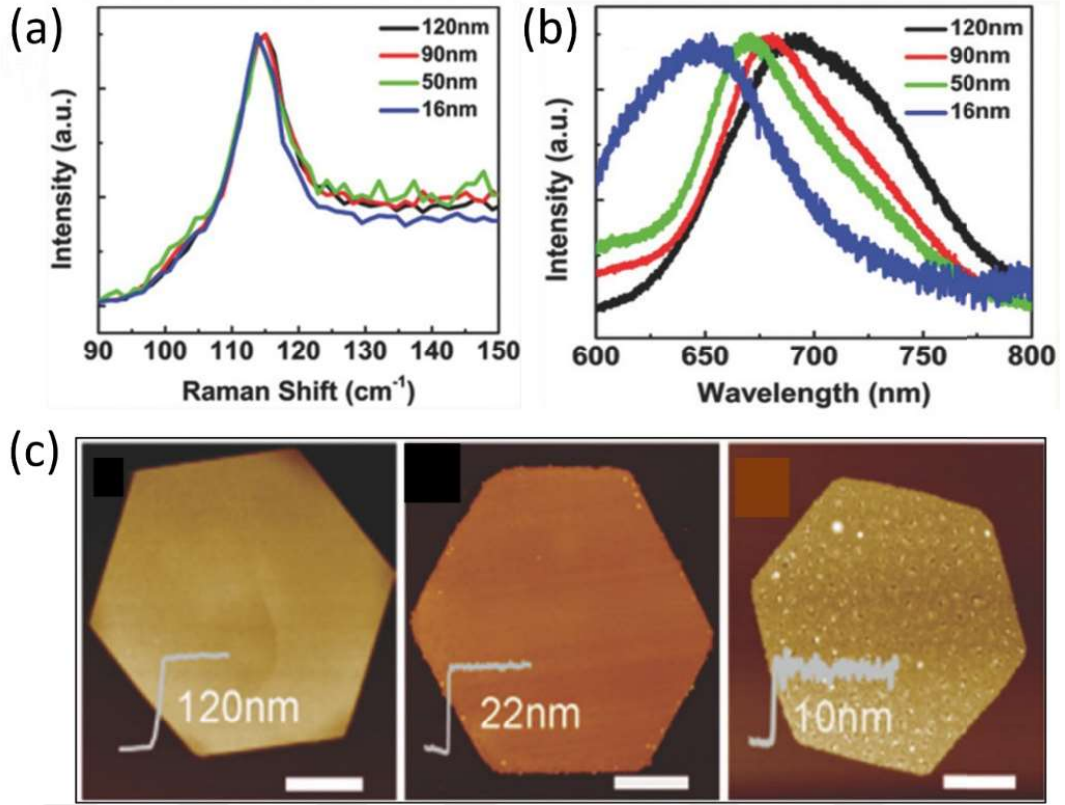
BiI_3 kristallerinin yapısal özelliklerinin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopisi (SEM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), X-ışını kırınım yöntemi ve optik özelliklerinin karakterizasyonu için Raman, fotoluminesans (PL) ve optik absorpsiyon spektroskopisi literatürde kullanılmaktadır. Sun ve ark.(2018) dedektör uygulamaları için PVT yöntemi ile BiI_3 tekli kristallerini sentezlemişlerdir ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Sentezledikleri BiI_3 tekli kristallerinin kalınlığı 10 ile 100 μm arasında değişmektedir. Şekil 2.7(a)'da BiI_3 tekli kristalleri XRD analizi grafiği yer almaktadır ve (003), (006), (009) ve (0012) kristal düzlemlerinde yüksek yoğunluğa sahip kırınım tepe noktalarının varlığı saptanmıştır. Şekil 2.7(b)'de BiI_3 tekli kristallerin mor ötesi ve görünür bölgelerdeki geçirgenliğini ve yansıtmasını gösteren grafik yer almaktadır ve bu grafik yardımıyla çizilen Tauc ekstrapolasyonundan BiI_3 tekli kristallerinin direkt olmayan bant aralığının 1.75 eV olarak hesaplanmıştır [21].



Şekil 2.7 : BiI_3 tekli kristallerin (a) XRD analizi, (b) Uv-Vis geçirgenliği ve yansıtmasını gösteren grafik, bant aralığını hesaplamak için $(\alpha hv)^{1/2}-hv$ grafiği [21].

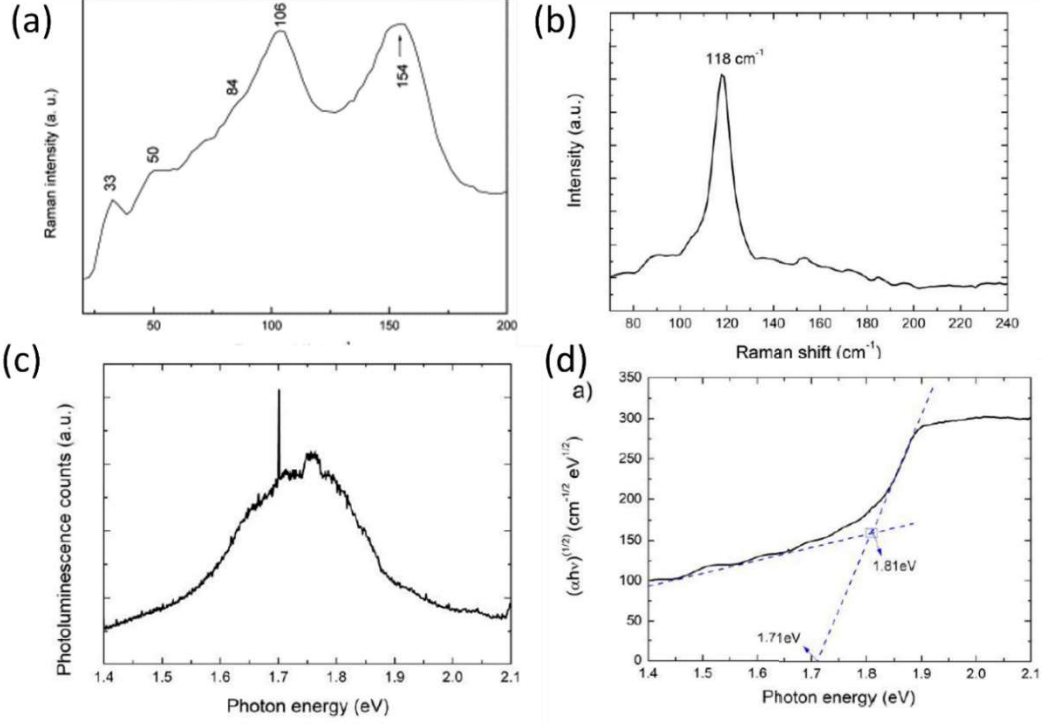
Li ve ark.(2017) BiI_3 nano kristallerini PVT yöntemi ince kalınlıklarda üretmeyi başarmışlardır. Şekil 2.8(a)'da BiI_3 nano kristallerinin Raman spektrumunu gösteren grafik yer almaktadır. Raman spektrumu grafiğinde kalınlık ile tepe noktasının konumunun değişmediği gözlemlenmiştir. Şekil 2.8(b)'de ise 16, 50, 90, ve 120 nm kalınlığa sahip BiI_3 nano kristallerinin PL spektrumları verilmektedir. Kalınlık ile PL tepe noktasının konumu arasında bir korelasyon olduğu saptanmıştır. Kalınlık azaldıkça PL spektrumunda BiI_3 nano kristallerinin yüzey etkilerinden dolayı mavi

kayma yapacağı açıklanmıştır. Şekil 2.8(c)'de BiI₃ nano kristallerinin AFM görüntüsü ve kalınlık profili yer almaktadır [48].



Şekil 2.8 : BiI₃ nano kristallerinin (a) Raman spektrumu, (b) PL spektrumu ve (c) AFM görüntüleri ve kalınlıkları [48].

Yang ve ark. BiI₃ nano kristallerinin optik özelliklerini incelemek için Raman spektrumunu ve optik absorpsiyonu çalışmışlardır. Şekil 2.9(a)'da BiI₃ nano kristallerinin Raman spektrumunu gösteren grafik yer almaktadır. BiI₃ nano kristallerinin 33, 50, 84 and 106 cm⁻¹'de olmak üzere 4 adet tepe noktalarının varlığı gözlemlenmiştir [49]. Coutinho ve ark. (2018) termal buharlaştırma yöntemi ile BiI₃ ince film sentezlemiştir. BiI₃ ince film üzerinden aldıkları Raman sinyalleri cm⁻¹'de tepe noktası oluşturmuştur ve Şekil 2.9(b)'de BiI₃ ince filmin Raman spektrumu verilmektedir. Ek olarak BiI₃ ince filminin 1.74 eV'de PL tepe noktası verdiği Şekil 2.9(c)'de gösterilmiştir. Bant aralığını belirlemek amacıyla çizilen Tauc ekstrapolasyon grafiği Şekil 2.9(d)'de gösterilmiştir ve dolaylı bant aralığının 1.71 eV olduğunu saptamışlardır [50].



Şekil 2.9 : (a) BiI₃ nano kristallerinin Raman spektrumu [49]. BiI₃ ince filminin (b) Raman spektrumu, (c) PL spektrumu, (d) Dolaylı bant aralığını hesaplamak için çizilen $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafiği [50].

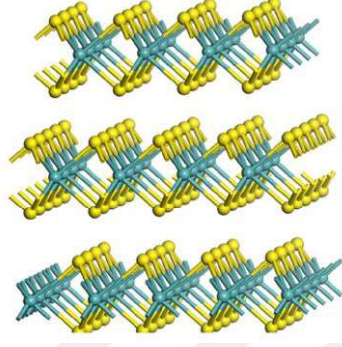
2.2.2 Geçiş metali dikalkojenit: Molibden disülfid (MoS₂)

Üstün özelliklere sahip grafen malzemesinin keşfinden sonra diğer katmanlı malzemelerin de benzer özellikler gösterebileceği ihtimali üzerinde durulmuştur. Çalışmalar sonucunda yığın hali katmanlı yapıya sahip TMD'ler umut vadeden elektronik ve optoelektronik özelliklerinden dolayı öne çıkmaktadır. TMD'ler, MX₂ ile sembolize edilen bir malzeme sınıfıdır. Burada M bir geçiş metalini, X ise bir kalkojeni (S, Se ve Te) ifade etmektedir. TMD'ler içerisinde birçok alt küme barındırır ve bunlardan en çok çalışılan geçiş metali olarak Molibden ve Tungsten atomlarını içeren Grup 6 TMD'lerdir. Bu malzemelerin özellikle 2B yapıda sentezi için çeşitli yöntemleri, özelliklerini ve potansiyel uygulamalarını içeren pek çok önemli çalışma yapılmıştır [51,52]. 2B TMD'lerin ilk ilgi çeken ve bugüne kadar en çok çalışılmış olanı MoS₂ yapısıdır.

2.2.2.1 Kristal yapısı

MoS₂ yapısında bulunan Mo atomlarının her biri trigonal prizma şeklinde 6 S atomuna bağlıken, S atomlarının her biri 3 Mo atomuna bağlıdır. MoS₂ yapısı Şekil 2.10'da

gösterilmiştir. Mo düzlemi, iki S düzlemi tarafından sıkıştırılmıştır ve S-Mo-S sandviç yapısı tek katmanlı MoS₂ olarak nitelendirilir. S-Mo-S dizisi kovalent bağlıdır ve 2.42 Å bağ uzunluğu ile sandviç yapıda bir görünüme sahiptir [53,54]. Kristal örgü sabiti 3.2 Å iken üst ve alt sülfür atomları arasındaki mesafe 3.1 Å'dır [55]. Sandviç katmanlar arasında ise zayıf van der Waals bağları vardır ve sandviç şeklindeki katmanların kalınlığı 6.5 Å'dır [53].

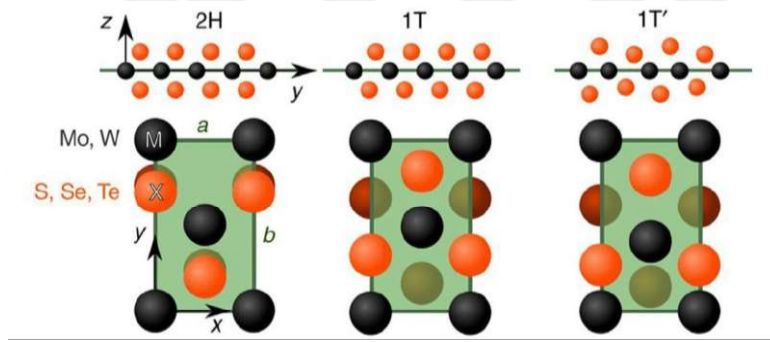


Şekil 2.10 : MoS₂ kristal yapısı. Mo atomları mavi ve S atomları sarı renktedir [56].

Tek katmanlı TMD'lerde enerji bant aralığının Brillouin bölgesindeki eşit olmayan iki köşesinde (K ve K') meydana gelmesi, GaAs gibi yığın haldeki doğrudan bant aralığına sahip yarıiletkenlerden bu özelliği ile TMD'leri ayrı bir konuma getirmektedir [57]. Bu özellik sadece altıgen mimariye sahip 2B malzemeler için geçerlidir. Radisavljevic ve ark. yaptıkları çalışmada 2B MoS₂ için 200 cm²/Vs'den yük taşıyıcı mobilitesi gözlemlemişlerdir ve bu değer grafen nano çubuklar ile karşılaştırılabilir bir seviyededir[58]. Buradan yola çıkarak araştırmacılar MoS₂'nin grafen ile heteroyapı oluşturarak kullanılacağı fikri üzerine yoğunlaşmışlardır ve sadece MoS₂ ile sınırlı kalmayıp diğer TMD'ler ile kullanımı üzerine de odaklanılmıştır.

Heterojen atom varlığı ve koordinasyon türüne göre TMD'lerin birden fazla kristal yapıya sahip olabileceği gösterilmiştir. Şekil 2.11'de gösterilen bu fazlar, boyutları a × b olan dikdörtgen bir birim hücrede temsil edilmektedir [59]. Her üç fazda da geçiş metali atomları (siyah, koyu) kalkojen (turuncu, açık) atomlar ile sandviçlenir. Yarıiletken özellikteki 2H (altıgen için H) fazı genellikle trigonal prizmatik yapı olarak adlandırılır. Metalik özellikteki 1T ve 1T' (tetrahedral için T) fazlası ise sırasıyla oktahedral ve bozuk oktahedral olarak adlandırılır. 1T' fazı, simetriyi azaltan bir

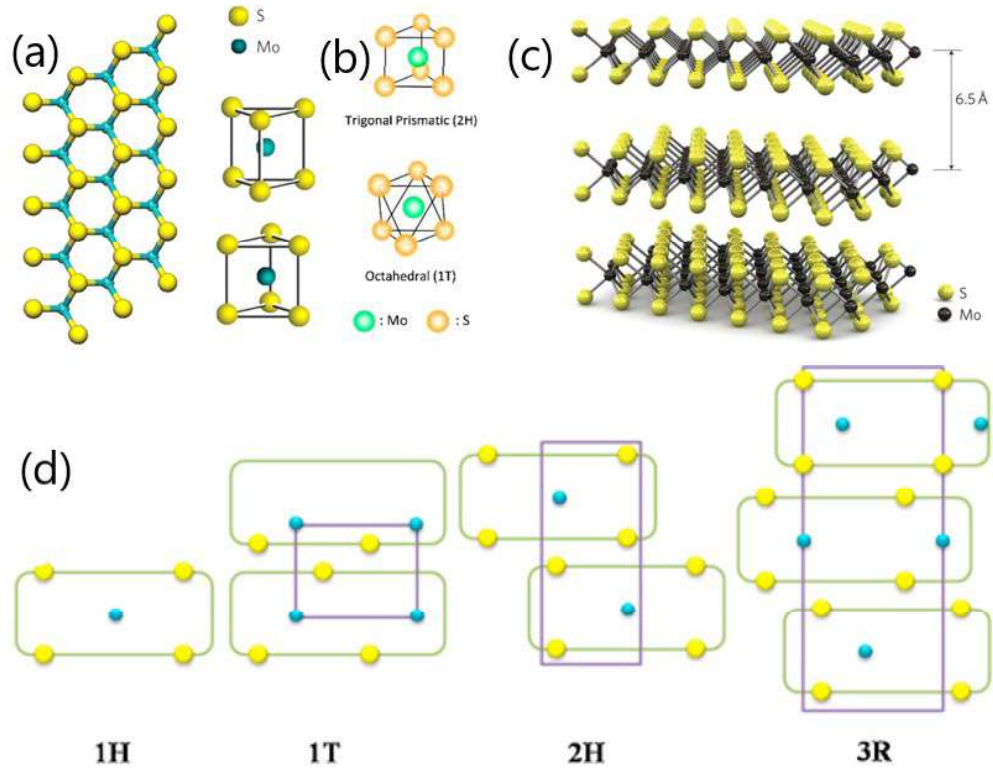
distorsiyondan sonraki 1T fazıdır. Birden fazla kristal yapıya sahip olma durumu elektronik özellikler üzerinde önemli etkilere sahip olduğundan dolayı uygulamalar açısından yeni bir pencere açacaktır. Yapısal faz geçişleri kontrol edilebilir ve kullanılabilirse bir elektronik cihaz için teorik olarak yarıiletken ve metalik alanlara sahip tek bir malzemeden üretilmesi beklenebilir. Duerloo ve ark. tarafından TMD'lerin kristal yapısındaki mekanik deformasyonlar üzerinde durarak, faz geçişlerinin ve metalik fazların kararlı olup olmadığı konusunda çalışılmıştır [59]. Örneğin, Song ve ark.(2016) tarafından TMD ince film üzerine yapılan çalışmalarında gerinim kaynaklı yarıiletken-metal geçişinin olduğu görülmüştür [60]. Çekme gerilimi uygulanırken 2H'den 1T'ye faz geçişi için gerekli aktivasyon enerjisi azalır ve bu şekilde oda sıcaklığında faz geçişi sağlanır. Ayrıca, gerinimin serbest bırakılmasından sonra faz geçişinin tamamen tersinir olması özelliğinin TMD tabanlı ultra-duyarlı optoelektronik veya biyolojik sensörlerin geliştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 2.11 : 2B TMD'lerin üç farklı kristal fazı [59].

Şekil 2.12(a)'da tek katmanlı MoS₂ kristal yapısı gösterilirken [61], Şekil 2.12 (c)'de üç boyutlu (3B) MoS₂ yapısının ve tek katman kalınlığının gösterimi yer almaktadır[58]. 1T, 1H, 2H ve 3R olmak üzere dört çeşit MoS₂ fazı bulunmaktadır ve kristal yapıları Şekil 2.12(d)'de gösterilmiştir [62]. 1H MoS₂ aralarında en kararlı iken 1T MoS₂ ve 3R MoS₂ yarı kararlıdır. 1T MoS₂ oktahedral konfigürasyona sahip olup metalik özellikler gösterir. 2H MoS₂ trigonal prizmatik tek katmanlı yapı yarıiletken özellikler sergiler [53,63]. 1T MoS₂ oktahedral yapı oluşturmak için merkezindeki molibden atomunun çevresinde sülfür atomları bu konfigürasyona göre konumlanır; 1H MoS₂ oktahedral yapı oluşturmak için merkezindeki molibden atomunda sülfürler konumlanırken S–Mo–S sandviç şeklinde sıkıştırılan bir yapıya sahiptir; 3R MoS₂ c yönü doğrultusunda elementel her hücre için 3 S-Mo-S birimine sahiptir ve trigonal

primatik koordinasyon düzenindedir; 2H MoS₂ ve 3R MoS₂ benzer yönelimlere ve kristalografiye sahiptir [53].



Şekil 2.12 : (a) Tek katmanlı MoS₂ kristal yapısı [61], (b) Trigonal prizmatik 2H MoS₂ ve oktahedral 1T MoS₂ birim hücreleri [64], (c) Üç boyutlu (3B) MoS₂ yapısının ve tek katman kalınlığının gösterimi [58], (d) Yaygın kullanılan poli-tipli MoS₂ şematik gösterimi [62].

MoS₂ nano tabakasının Young modülüsü 330 ± 70 GPa civarındadır [65]. Deformasyon testine tabi tutulan MoS₂ tabakalarının oldukça sağlam ve esnek olduğu görülmüştür [66]. Mekanik gerilim uygulandığında MoS₂'in elektronik özelliklerinin değiştiği gözlemlenmiştir ve böylelikle mekanik gerilim ile MoS₂'in elektronik özelliklerinin ayarlanabileceği sonucuna varılmıştır. MoS₂'in yüksek esneklik özelliği, kolay deforme olmasının ve bant aralığı kaymalarının engellemesine olanak sağlamaktadır ve bu sayede esnek elektronik cihazlarda kullanımı kolaylaşmaktadır [67].

2.2.2.2 Optik özellikleri

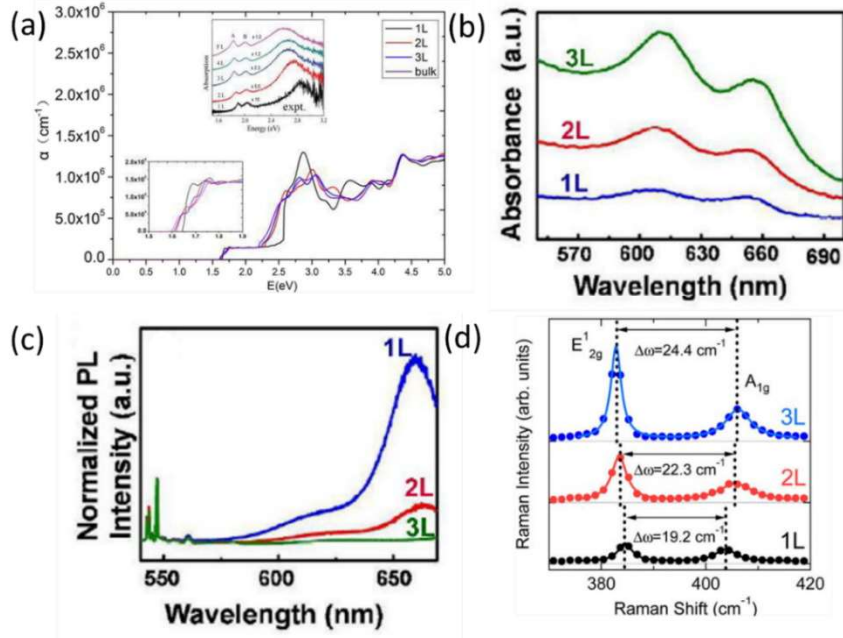
Yığın MoS₂ doğrudan olmayan bant aralığına sahiptir ve dolayısıyla optik soğurma ve ışıma özellikleri göstermez. Ancak, tek katmanlı MoS₂ kuantum sınırlandırmadan

dolayı doğrudan olmayan enerji bant aralığından doğrudan bant aralığına geçiş yaptığı gözlemlenir ve güçlü soğurma ve PL özellikleri gösterir [68,69]. Doğrudan bant aralığına geçen 2B MoS₂ bu özelliği sayesinde optoelektronik uygulamalar için umut vaat eden bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Tek katmanlı MoS₂ doğrudan bant aralığı sayesinde yeni nesil anahtarlama mekanizmalarının gelişmesine, cihazların küçülmesine ve optoelektronik cihazların verimliliğinin artmasına yol açmaktadır [55].

Enerji bant aralığından çok daha düşük enerjiye (ve uzun dalgaboyuna) sahip fotonlar, $E(eV) = hc/\lambda(nm)$ bağıntısındaki foton enerjisi ile dalgaboyu arasındaki ters ilişkiden dolayı malzeme tarafından soğurulamaz. Soğurma katsayısı, belli dalga boyundaki ışığın malzeme içinde tam soğuruluncaya kadar kat ettiği mesafeyi gösteren bir parametredir. Şekil 2.13(a)'da MoS₂ farklı sayıdaki katmanlar için soğurma katsayısının grafiği ve Şekil 2.13(b)'de ise MoS₂ için farklı sayıdaki katmanlar için absorbans spektrum grafiği gösterilmektedir [70,71]. MoS₂ katman sayısı fark etmeksizin soğurma katsayısı 400-500 nm aralığında büyük bir değere sahip olabilirken 500 nm'den sonra düşme eğilimindedir [67].

Tek katmanlı MoS₂ doğrudan bant aralığı 1.88 eV iken, yığın yapıdaki MoS₂'in doğrudan olmayan bant aralığı 1.2 eV değerine sahiptir [72,73]. Yığın MoS₂ direkt olmayan bant aralığından dolayı PL spektroskopisine cevap vermez ve yerel alan etkileri sebebiyle yığın MoS₂'den gelen Raman sinyalleri zayıftır. İnce katmanlarda ise yerel alan etkilerinin zayıf olması ile Raman ve PL spektrumları ortaya çıkmaktadır. Katman kalınlığı azaldıkça PL yoğunluğu artarken, Raman yoğunluğu azalmakta ve bu yüzden tek katmanlı MoS₂'de Raman yoğunluğu en az iken, PL yoğunluğu en fazla olmaktadır [68]. MoS₂ Raman spektrumunda düzlem dışı (out-of-plane) fonon modu olan A_{1g} ve düzlem içi (in-plane) fonon modu olan E¹_{2g} ile arasındaki frekans farkı katman sayısına bağlı olarak değişmektedir. A_{1g} ve E¹_{2g} fonon modları arasındaki frekans farkı 20 ve 20'den az bir değere sahip ise MoS₂ tek katman olduğu anlamına gelmektedir ve bu fark arttıkça katman sayısı da artmaktadır. Mouri ve ark. tarafından bu iki mod arasındaki frekans farkının 1 katman için 19.2 cm⁻¹, 2 katman için 22.3 cm⁻¹ ve 3 katman için 24.4 cm⁻¹ değerlerine sahip olduğu gösterilmiştir[74]. Farklı sayıdaki MoS₂ katmanları için PL spektrumu Şekil 2.13(c)'de ve Raman spektrumu ise Şekil 2.13(d)'de verilmiştir [71,74]. Splendiani ve ark.(2010) tek katman MoS₂ için PL zirve noktasını 665 nm (1.86 eV)'de saptamışken,

Zhen ve ark.(2017) 648 nm (1.91 eV)'de gözlemlenmiştir [68,75]. MoS₂ katman sayısına bağlı değişen enerji bant aralığından dolayı optoelektronik uygulamalar açısından geniş bir çerçevede değerlendirilmesi gereken yarıiletken malzeme olarak öne çıkmaktadır.



Şekil 2.13 : (a) Farklı katman sayılarındaki MoS₂'in optik soğurma katsayıları[70], (b) MoS₂ filmlerinin UV-Vis soğurma spektrumları [71], (c) MoS₂ filmlerinin PL spektrumları [71]. (d) Farklı katman sayılarındaki MoS₂'in Raman spektrumları [74].

2.2.2.3 Üretim yöntemleri

2B MoS₂ üretim yöntemleri yukarıdan-aşağı ve aşağıdan-yukarı olmak üzere iki gruba ayrılır. Yukarıdan-aşağı yöntemler temelde mekanik [6,76,77] ve sıvı fazlı eksfoliasyonu [78,79] içermektedir. Aşağıdan-yukarı üretimde ise CVD yöntemi kristal kalitesi ve kolaylık faktörleri açısından öne çıkmaktadır [80,81].

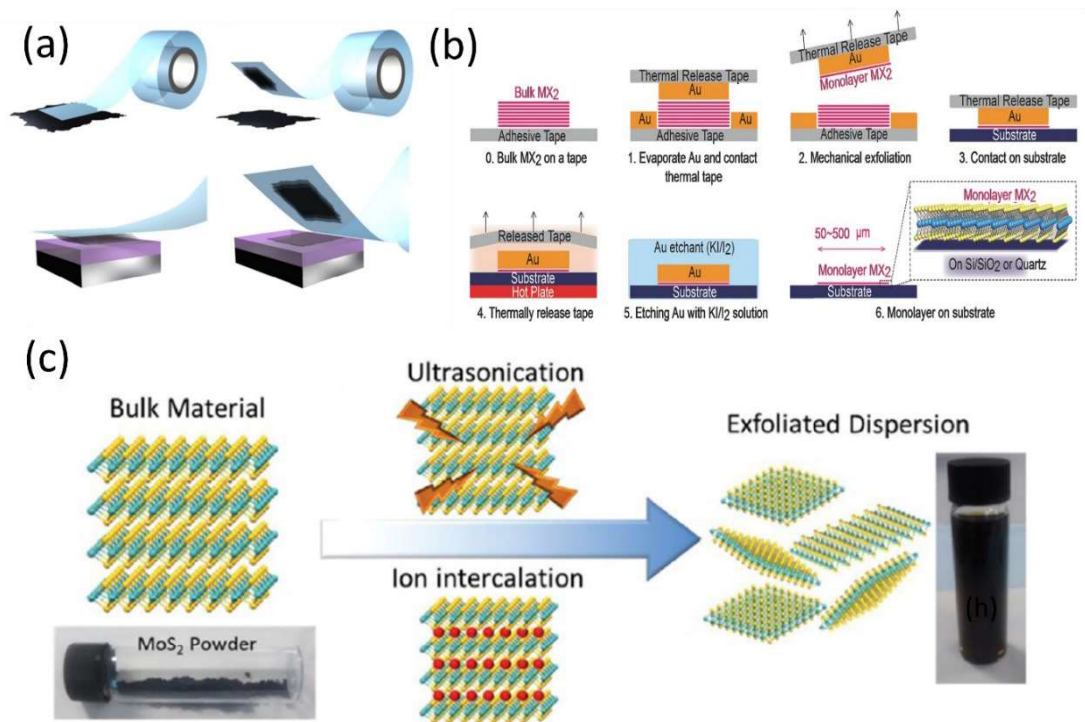
Mekanik Eksfoliasyon: Adhesif bant kullanılarak yığın kristalden daha ince kalınlıkta pulların üretimine dayanan pratik bir yöntem olarak başlamıştır ve sonrasında farklı iyileştirmeler yapılmıştır. TMD'nin katmanlar arası zayıf van der Waals kuvvetlerinden daha büyük olan alttaş yüzeyi ile malzeme arasındaki adhesiyon kuvveti sayesinde ince pullar alttaş üzerinde kalmaktadır [6]. Mekanik eksfoliasyonun adımları Şekil 2.14(a)'da gösterilmektedir[82].

Yöntemin avantajları, uygulanabilirliğinin basit olması, yüksek kalitede ve kristallik özellikte pullar üretebilmesi, üretim süresinin kısa olması ve uygun maliyette sentez yapılabilmesi olarak sıralanabilir. Bu avantajların yanı sıra, kalınlık kontrolünün tam anlamıyla sağlanamaması ve geniş yanal alanlarda üretim yapılamaması yöntemin handikapları olarak öne çıkmaktadır. Kaliteli TMD kristalleri üretmek için en uygun yöntemlerden biridir fakat düşük ölçeklerde üretim verimi olduğundan endüstriyel uygulamalarından çok laboratuvar araştırmalarında kullanılmaktadır. Yöntemdeki iyileştirmelerden biri Gomez ve ark.(2013) yüksek kaliteli 2B kristaller elde etmek için manuel mekanik eksfoliasyonda birtakım değişiklikler yapmışlardır [83]. Bu çalışmalarında MoS₂ pulları bant yardımı ile mekanik eksfoliasyona uğradı ve sonrasında viskoelastik özelliğe sahip bir jelin üzerine yerleştirildi. Bir mikromanipülator kullanılarak, jel desenli SiO₂/Si bir alt tabakaya bastırıldı ve MoS₂ katmanları alt tabaka üzerine transfer edildi. Jel daha sonra aynı mikromanipülator yardımı ile çok yavaş bir şekilde çıkarıldı. Diğer taraftan, altın katman destekli eksfoliasyon yöntemi geliştirilerek santimetreler mertebesinde alttaş boyutlarında tek katmanlı MoS₂ film üretimi yapılabilmiştir [6]. Bu yöntemde altın destekli eksfoliasyon ile üretilen MoS₂ pullarının Raman kayması ve PL spektrumunun kayması meydana gelmeden daha ince ve geniş yüzeyli MoS₂ pullarının sentezleneceğini bildirmişlerdir.

Sıvı Fazlı Eksfoliasyon: Bu yöntem sıvı içinde ultrasonikasyonu ve elektrokimyasal interkalasyonu içermektedir ve şematik gösterimleri Şekil 2.14(c)'de yer almaktadır [84]. Sıvı faz ultrasonikasyonunda yığın MoS₂ organik bir çözücü içerisinde çözülür. Oluşan çözelti sonikasyon işlemine tabi tutulur ve devamında santrifüjlenerek tek veya birkaç katman MoS₂ pulları elde edilir. Elektrokimyasal interkalasyon yönteminde ise metal iyonları kullanımı ile iyonların MoS₂ katmanlarının arasındaki boşluğa entegrasyonu sağlanmakta ve katmanlar arası mesafe artmaktadır.

Çözücü 2B malzemenin katmanları ile etkileşime gireceği için ve van der Waals kuvvetlerini etkileyebileceğinden dolayı dikkatli seçilmelidir. Jawaid ve ark.(2016) farklı çözücü kombinasyonları kullanarak MoS₂'in sıvı fazda eksfoliasyonunu gerçekleştirdiler. Ayrıca kullanılan çözeltinin alındığı yerin, yaşının ve depolama koşullarının sıvı faz eksfoliasyonu etkilediğini gösterdiler [85]. Başka bir çalışmada ise Yao ve ark.(2013) öğütme ve sonikasyonu kombinasyonu ile MoS₂ sulu dağılımlarını elde etmek için farklı bir yaklaşım kullanmışlardır [86]. MoS₂ önce

çözücü ile karıştırılmış ve jel benzeri bir karışım elde etmek için bir harçla öğütülmüş, ardından çözücü bir vakumlu fırında buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır. Bu yöntem kullanılarak elde edilen MoS₂ süspansiyonlarının derişimleri 27 mg/mL'ye kadar çıkarken levhaların kalınlığı 3.5 ila 17.4 nm arasında değişmektedir ve tabakaların çoğunun beşten fazla MoS₂ katmanı içerdiği saptanmıştır. Li ve ark.(2018) ise MoS₂'in NMP içinde dağılmasını arttırmak için yüksek hızda homojenizatör kullanmışlardır. Elde ettikleri MoS₂ nanotabakaların %65'inin dört katmandan az olduğunu ve %9'unun tek katman olduğunu gösterdiler [87]. Diğer taraftan, Tian ve ark.(2018) tam destekli bir eksfoliasyon yaklaşımını süper kritik bir sıvı olan CO₂ ile birlikte kullandılar [88]. Eksfoliasyona uğramış MoS₂ katmanlarının %95'ten fazlasının 10 katmandan az olduğunu ve bunların yaklaşık %50'sinin 1-4 katman olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, elde ettikleri en yüksek derişimin 2.2 mg/mL civarında olduğunu ve 7 gün sonra 0.97 mg/mL'ye düştüğünü gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.14 : (a) Mekanik eksfoliasyon adımlarını gösteren şema [82], (b) Altın katman destekli mekanik eksfoliasyon adımlarını gösteren şema [77], (c) Sıvı fazlı eksfoliasyon adımlarını gösteren şema [84].

Sıvı fazda eksfoliasyon sırasında kusur bölgeleri oluşmakta veya yapısal değişiklikler meydana gelmektedir ve tavlama ile bu etkilerin üzerinden gelinebilmektedir. Eda ve

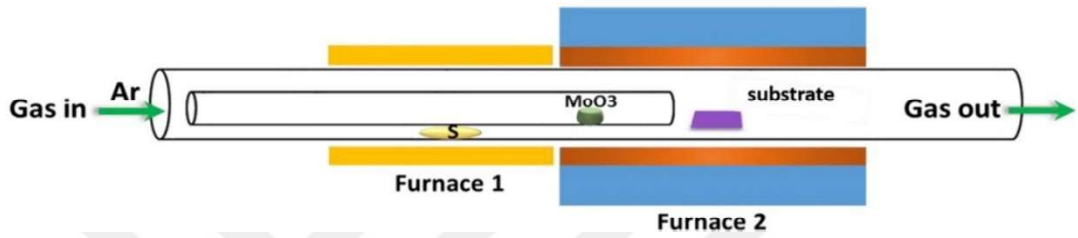
ark.(2011) yaptığı çalışmada kimyasal eksfoliasyona uğramış MoS₂ çoğunlukla metalik özelliklere sahip olduğu ve 300 °C sıcaklıklarda tavlayarak yarı iletken özellikler geri kazandırılabilceğini gösterdiler [64] Chou ve ark.(2015) ise tavlama sırasında nano tabakaların olası bozulmasını azaltmak için yüksek kaynama noktalarına sahip inert organik çözücülerin kullanılmasını önerdi ve bu yöntemin en büyük avantajı tavllanmış levhaların, cihaz imalatı için serbest duran filmler olarak kolaylıkla monte edilebilmesidir [89]. Giri ve ark.(2018) Te nanoparçacıklarından ince filmlerde (MoTe₂ veya WTe₂ filmleri için) kimyasal dönüşüme izin veren yeni bir Te öncüsü ile geniş alanlı, atomik olarak ince MoTe₂ ve WTe₂ filmlerinin çözelti fazı sentezini gerçekleştirdiler [90].

Mekanik eksfoliasyon ile kıyaslandığında, kimyasal eksfoliasyon yöntemlerinin en önemli avantajı büyük ölçeklerde üretim yapma imkânı vermesi, aynı zamanda enerji üretimi ve depolanma uygulamaları için en uygun metotlardan biri olmasıdır. Ayrıca bu yöntem mekanik eksfoliasyonda olduğu gibi uygulaması basittir ve maliyeti düşüktür. Fakat, üretilen MoS₂ pulların yarıiletken özelliklerinin kayba uğraması bu yöntemin handikapları arasında yer almaktadır. Ultrasonikasyon işleminde ise işlem boyunca iki boyuttaki MoS₂ kafesinde kusur alanları oluşabilmektedir. Ek olarak, bu işlem pul boyutu açısından bir dezavantaj oluşturmakta olup boyutları azaltmaktadır. Bu handikaplar elektronik ve optoelektronik uygulamaları açısından sorun teşkil etmektedir.

Kimyasal Buhardan Biriktirme: Son yıllarda 2B TMD'lerin sentezi için çokça çalışılan bu yaklaşımda MoS₂ sentezi için genelde MoO₃ başlangıç materyali olarak kullanılır ve MoO₃'in kükürtlenmesi ile 2B MoS₂ nanoyapılar üretilmektedir. Şekil 2.15'de MoO₃ öncülü kullanılarak CVD yöntemi ile sentezlenen MoS₂ kristallerinin şematik gösterimi yer almaktadır [91]. Yüksek kalite, üretilen pulların tekdüzeliği, eksfoliasyona ihtiyaç duymadan tek katmanlı ve geniş alanlı üretim yapılabilmesi, ölçeklenebilir olması bu yöntemin ilgi çekici kılmasıdır. CVD sisteminin ultra vakum üniteleri istememesi bu yöntemi daha ucuz yaparken, arayüzdeki kirliliğe sebep olacak etmenleri büyük ölçüde engellemesi nedeniyle heteroyapıları elde etme açısından da avantajlıdır. Ayrıca, CVD ile MoS₂ üretimi farklı öncüller kullanılmasına olanak vermesi sayesinde üretim parametrelerinin çeşitliliğine izin vermektedir.

Le ve ark. CVD kullanarak MoS₂'in atomik olarak yüksek oranda kristal ince katmanlarının büyüyebileceğini gösterdiler [80]. Alttaşın grafen benzeri moleküllerle

ön işleme tabi tutulması MoS₂'in büyümesine olumlu yönde katkı sağladığı gözlemlendi. Farklı çözeltiler ile ön işlem yapıldı ama indirgenmiş grafen oksit çözeltisi kullanımının en homojen büyümeye desteklediği bulunuldu. Lee ve ark.(2013) eksfoliasyon ile üretilmiş MoS₂ filmlerinin ve CVD yöntemi ile büyütülmüş MoS₂ filmlerinin elektronik taşıma ve optik özellikleri bakımından karşılaştırmasını gösterdiler [92]. Ayrıca, MoS₂ filmlerinin HOPG ve PET gibi çeşitli yüzeylere aktarılabileceğini gösterdiler ki bu da çok katmanlı hetero cihazların imalatına olanak vermesi anlamına gelmektedir.



Şekil 2.15 : CVD yöntemi ile MoS₂ elde edilmesinin şematik gösterimi [91].

Chen ve ark.(2017) yüksek kaliteli MoS₂ ve MoSe₂ filmler üretmek için erimiş cam üzerinde ve ortam basıncında CVD yöntemi ile büyütme yaklaşımı kullanmışlardır [93]. Camın ucuz, kimyasal olarak inert ve şeffaf olması optoelektronik uygulamalar için uygun bir alttaş olarak kullanılmasına olanak verir. Tek katmanlı kristaller, 5 dakika büyütme ile 2.5 mm boyuta ulaşmış ve bununla birlikte 95 cm²/(V s)'ye kadar yük taşıyıcı mobilitesi saptamışlardır. Aras ve ark. ise büyük boyutlu ve dar dağılımlı tek katmanlı pullar için desenli yüzeylerde ölçeklenebilir ve tekrarlanabilir MoS₂ büyümesi için cam destekli CVD yöntemi kullanmışlardır [94]. Bu çalışmada, yüksek sodyum (Na) derişimi içeren cam lamellerin, MoS₂ tek katmanlarının kristal büyüme oranını arttırmak için büyümeyi teşvik edici öncüller olarak kullanılabileceği gösterildi.

Shi ve ark.(2012) başka bir alttaş aktarılmadan MoS₂'yi doğrudan grafen üzerinde üreterek birleştirmek için tek adımlı bir yöntem geliştirdi [95]. Katı öncül olarak kullanılan (NH₄)₂MoS₄, N,N dimetilformamid (DMF) içinde çözüldü ve çözelti Ar gazıyla köpürtüldükten sonra alttaşın olduğu büyütme odasına yerleştirildi. Büyütme bölgesi 400 °C' ye kadar ısıtıldı ve öncü grafen/Cu alttaş üzerinde biriken MoS₂'ye ayrıştı. Üretilen kristal pullar, birkaç yüz nanometre ile birkaç milimetre arasında değişen bir yanal boyuta ve 2-5 nm'lik bir film kalınlığına sahipti ve altıgen bor nitrür

gibi diğerk altaşlar kullanılarak çeşitli heteroyapılar oluşturmak için bu yöntemin genişletilebileceği fikrini önerdiler.

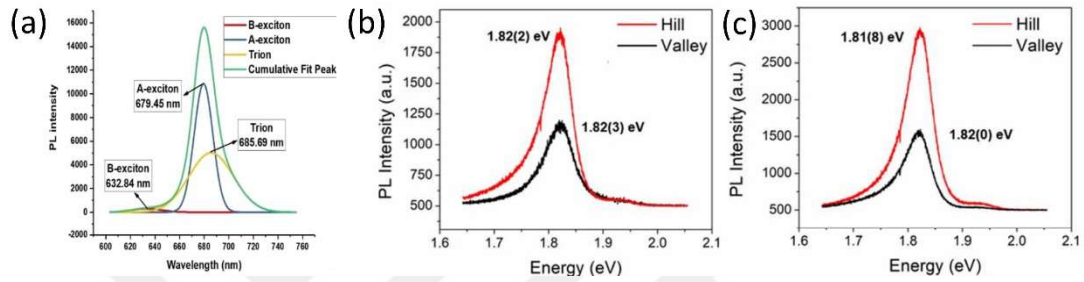
Özden ve ark.(2017) tarafından CVD ile tek katmanlı MoS₂ büyümesi için büyütme bölgesi konfigürasyonunun etkisini araştırmak için yüz-üstü ve yatay olmak üzere iki farklı yaklaşım gösterilmiştir [96]. Yüz-üstü yöntemde yatay yöneme göre Mo hapsi nedeniyle daha büyük pullar elde edildiği saptanmıştır. Perkgöz ve Bay(2016), 2B MoS₂'nin CVD ile sentezinde altaşın bulunduğu sıcaklığın ve büyüme süresinin etkisini araştırmak için öncül ile altaş arasındaki mesafeyi sistematik bir biçimde değiştirerek gözlemlemişlerdir [97]. Altaş sıcaklığı ve büyüme süresi gibi parametreler kontrol edildiğinde nano duvar benzeri pürüzlü yüzeyler ve pürüzsüz tek katmanlı MoS₂ pullarının büyütülebileceği gösterilmiştir. Özküçük ve ark.(2020) CVD yönteminde büyütülen tek katmanlı MoS₂, WS₂ ve MoSe₂ yapılarının, cam lamel içeriğinde bulunan bileşenlerin oranının büyümeye olan katkısını iki farklı türde cam lamel kullanarak incelemişlerdir [98]. Yüksek Na miktarına sahip cam lamelin, tek katmanlar üzerinde ek oluşumlar olmaksızın tekdüze pulların elde edilmesine yardımcı olduğu saptanmıştır. Demirtaş ve ark.(2020) Mo öncülü olarak atomik katman şeklinde biriktirilmiş MoO₃ filmi ile CVD yöntemi kullanarak MoS₂ sentezlemişlerdir [99]. Atomik katman olarak biriktirilmiş MoO₃ yapının, Mo öncül buhar miktarının tekdüze süblimasyonunu ve kontrolünü sağladığı görülmüştür ve dolayısıyla tüm altaş üzerinde tekrarlanabilir 2B MoS₂ büyütmesi yapılabilmektedir.

2.2.2.4 Karakterizasyonu

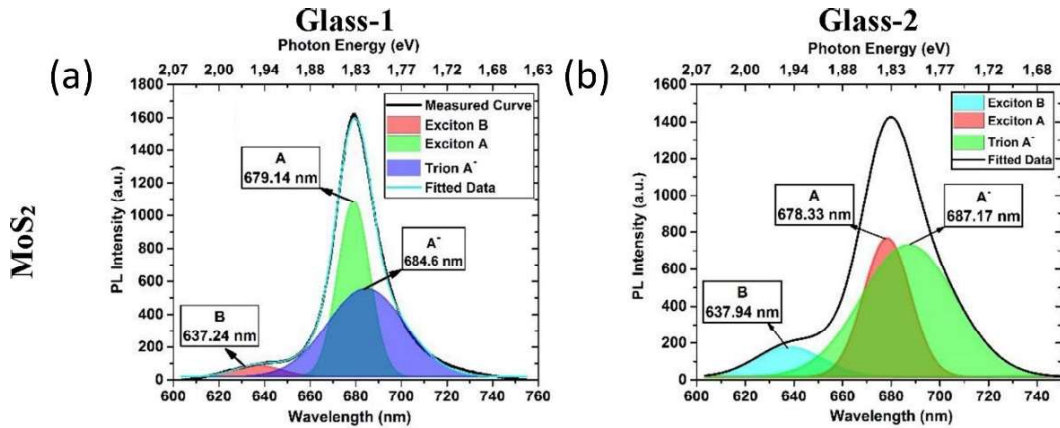
Kristal yapıdaki 2B MoS₂ pul ve filmin karakterizasyonu için kullanılan üç temel yöntem PL spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve AFM profil analizidir.

PL Spektroskopisi: Demirtaş ve ark(2020) MoO₃ filmi öncül olarak kullanarak CVD yöntemi ile sentezledikleri MoS₂ PL spektrumları Şekil 2.16(a)'da gösterilmektedir. A eksiton bölgesi için 679.45 nm'de tepe noktası, B eksiton bölgesi için 632.84 nm'de tepe noktası, trion bölgesinde ise 685.69 nm'de tepe noktası olduğu saptanmıştır ve bu elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [63,100]. Aras ve Yeltik(2022), desenli yüzeyde CVD yöntemi ile büyütülen MoS₂ pullarının, taşıyıcı gaz akışının desenli yüzeyin geometrik yöneliminden etkilendiğini gözlemlemişlerdir [101]. Altaş üzerindeki desendeki çizgilerin taşıyıcı gaz ile paralel olduğu konfigürasyonun PL spektrumuna olumlu yönde etki ettiği gözlemlenirken, desendeki

çizgilerin taşıyıcı gaz ile dik olduğu konfigürasyonun PL spektrumunu olumsuz yönde etkilediği görülmüştür (Şekil 2.16(b,c)). Özküçük ve ark.(2020) yaptığı çalışmada cam lamel katalizörlüğü altında CVD ile büyütülen MoS₂'lerin PL spektrumları Şekil 2.17(a,b)'de yer almaktadır [98]. Çalışmada üretilen MoS₂'lerin PL spektrumlarının, cam lamel katalizörlüğü olmadan üretilen MoS₂'lerin PL spektrumlarıyla benzer olduğu sonucu ortaya çıkmıştır [96,102]. 2B MoS₂ pulların PL spketrumları ve rekombinasyon özelliklerinin ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değiştiği de farklı çalışmalarda gösterilmiştir [103,104].



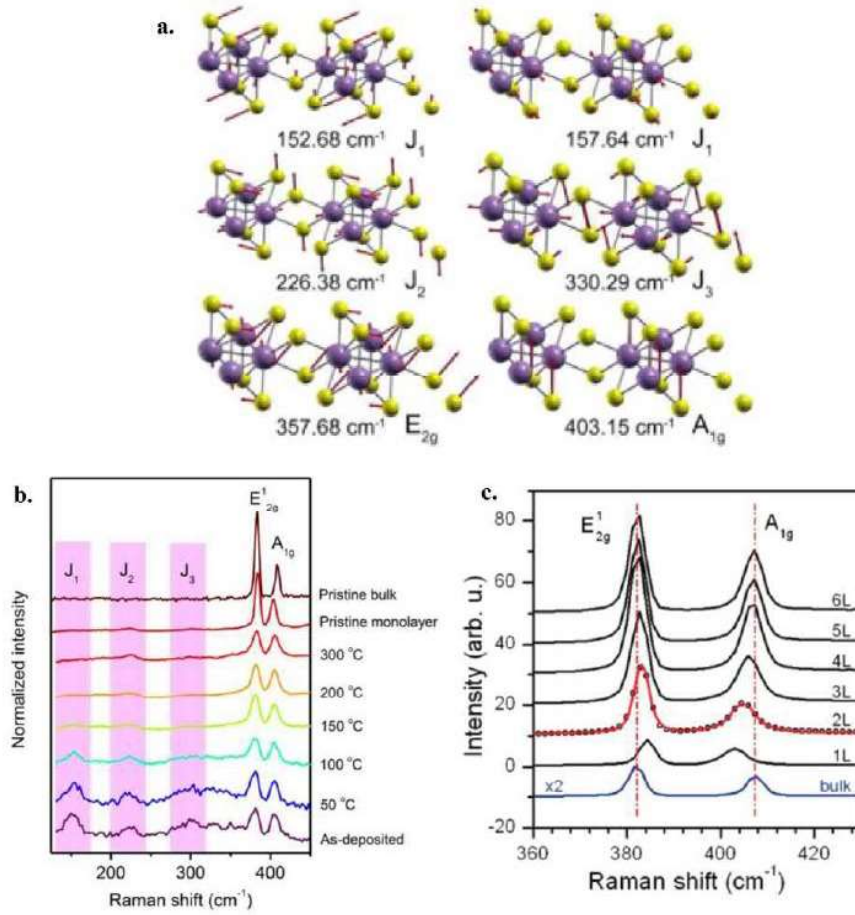
Şekil 2.16 : (a) Öncül MoO₃ filmi kullanılarak büyütülen MoS₂ pullarının PL spektrumu [99], (b) Alttaş üzerindeki desenin çizgilerinin taşıyıcı gaz ile paralel olduğu konfigürasyonda büyütülmüş MoS₂ pullarının PL spektrumu [101], (c) Alttaş üzerindeki desenin çizgilerinin taşıyıcı gaza dik yönde olduğu konfigürasyonda büyütülmüş MoS₂ pullarının PL spektrumu [101].



Şekil 2.17 : (a,b) Farklı Na oranı içeren cam lamel kullanarak büyütülen MoS₂'lerin PL spektrumları (Glass 1, Glass 2'den daha yüksek Na oranına sahiptir) [98].

Raman Spektroskopisi: Raman spektroskopisi başta MoS₂ olmak üzere TMD'ler için kullanışlı bir karakterizasyon yöntemidir. Yarıiletken 2H ve metalik 1T fazı arasındaki ayrımı yapabilmeyin yanı sıra, malzemenin kalınlığına dair bilgiler de vermektedir [105–107]. MoS₂ kristallerin 384 cm⁻¹ E_{2g}¹ düzlem içi ve 404 cm⁻¹ A_{1g} düzlem dışı olmak üzere iki temel titreşimsel modu bulunmaktadır. Bütün titreşimsel modları Şekil 2.18(a)'da gösterilmiştir [108]. 2H ve 1T fazlarının sınıflandırılması Raman spektroskopisi ile gerçekleştirilebilmektedir. Bozulmamış yığın ve tek katmanlı 2H fazındaki MoS₂ E_{2g}¹ ve A_{1g} modlarında güçlü sinyallerin olduğu Şekil 2.18(b)'de gözlemlenmiştir [64]. 1T fazında ise 2H faz spektrumunda bulunmayan üç ayrı tepe noktası gözlemlenebilmektedir. Bu üç tepe noktası J1, J2 ve J3 titreşim modlarına karşılık gelen 160, 230 ve 330 cm⁻¹ frekanslardır ve Şekil 2.18(a)'da gösterilmektedir [64,108]. Yarı kararlı 1T fazı sıcaklık arttıkça 2H fazına gevşer ve 300 °C'de titreşim modlarının tamamen bastırılmakta olduğu Şekil 2.18(b)'de gösterilmiştir [64,105,109].

E_{2g}¹ ve A_{1g} modları arasındaki fark ile istiflenmiş MoS₂ katman sayısı arasında bir ilişki vardır. Bu ilişki MoS₂ kalınlığı ve tek katmanları belirlemek için kullanılan bir yaklaşımdır. Katman sayısı arttıkça, ara katman bağlantısı A_{1g} modunun titreşim yoğunluğunu etkiler ve böylece artan dalga numaralarına doğru mavi kaymaya neden olur. Coulombik ara katman etkileşimleri de E_{2g}¹ modunda düşük dalga numaralarına doğru kırmızı kaymaya neden olur. Şekil 2.18 (c)'de görüldüğü gibi E_{2g}¹ ve A_{1g} modları arasındaki fark, istiflenmiş MoS₂ katman sayısı ile artmaktadır [110]. WS₂ titreşim modları E_{2g}¹ için 356 cm⁻¹ ve A_{1g} için 417 cm⁻¹'de tepe noktası oluştururken, MoS₂ aksine titreşim modları arasındaki mesafe arttıkça katman sayısı azalmaktadır [111]. MoS₂ Raman spektrumlarının uyarım dalgaboyu enerjisine, dışarıdan uygulanan gerilme kuvvetine ve ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değiştiği de farklı çalışmalarda gösterilmiştir [112–115].

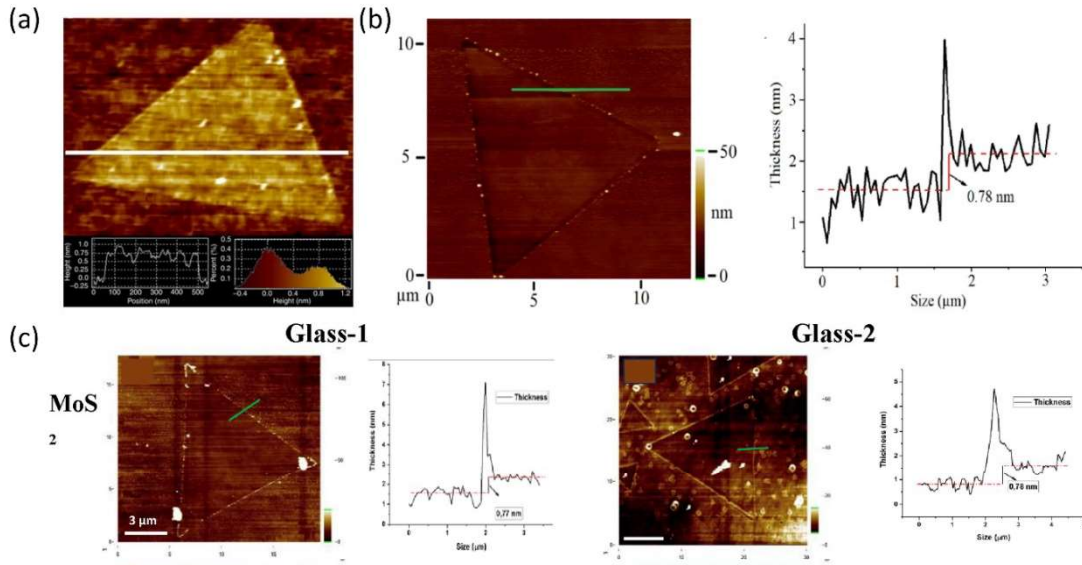


Şekil 2.18 : (a) MoS₂ ve diğer TMD'ler için Raman aktif titreşim modlarının moleküler şemaları [108], (b) Tavlama sıcaklığı arttıkça 1T MoS₂'den 2H MoS₂'ye bırakılan Raman spektrumlarının gelişimi [64], c) MoS₂'nin değişen katmanları için Raman spektrumları [110].

Atomik Kuvvet Mikroskopisi: Novoselov ve Geim (2004) tarafından grafenin eksfoliasyonunda optik görüntü elde edememelerine rağmen AFM yöntemini tek katman grafenin kalınlığını ölçmek için kullanmışlardır [6]. Başka bir çalışmada ise atomik ölçekte düz bir alıtış olan mika üzerindeki doğal grafen tepeliklerinin kaldırıldığını saptamak için AFM kullanılmıştır [116]. Shearer ve ark.(2016) grafen pullarının kalınlığını ölçmek için AFM yönteminin direkt kullanılabileceğini göstermişlerdir [117]. Ayrıca, aralıksız filmlerde büyüme optimizasyonu alan boyutu içerirken AFM yöntemi çözünürlük ve tane sınırlarını görüntüleyebilme özellikleri açısından son derece faydalıdır [118].

Qi ve ark.(2015) yönden bağımsız bir şekilde mekanik deformasyon uygulanarak CVD yöntemi ile büyütülmüş tek katmanlı MoS₂ üçgenlerinin deformasyona bağlı

piezoelektrik etkiyi araştırmışlardır [119]. Şekil 2.19(a)'da Si substrat üzerinden üretilen tek katmanlı MoS₂ filminin AFM görüntüsü ve histogram grafikleri yer almaktadır. MoS₂ filminin 0.75 kalınlığa sahip olduğu AFM ile doğrulanmıştır. Demirtaş ve ark.(2020) Mo öncülü olarak atomik katman şeklinde biriktirilmiş MoO₃ filmini kullanarak CVD yöntemi ile MoS₂ sentezlemişlerken AFM ile yapılan kalınlık ölçümü sonucunda 0.78 nm kalınlık elde edildiği görülmüştür ve Şekil 2.19(b)'de AFM görüntüsü ve histogramı yer almaktadır [99]. Bulunan 0.78 nm kalınlık tek katmanlı MoS₂ için literatür ile uyumludur [63]. Diğer bir çalışmada, Özküçük ve ark.(2020) CVD yönteminde cam lamel katalizörlüğü eşliğinde büyütülen ve tek katman kalınlığında olduğu gösterilen MoS₂'lerin kalınlığının, cam lamelin içeriğinde bulunan bileşenlerin oranına bağlılığının minimal düzeyde olduğunu göstermiştir (Şekil 2.19 (c)) [98].



Şekil 2.19 : (a) Tek katmanlı MoS₂ pulunun AFM görüntüsü [119], (b) Öncül olarak MoO₃ filmi kullanılarak büyütülmüş MoS₂ pulunun AFM görüntüsü [99], (c) Farklı Na oranı içeren cam lamel kullanarak büyütülen MoS₂'lerin AFM görüntüleri ve histogramları (Glass 1, Glass 2'den daha yüksek Na oranına sahiptir) [98].

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Malzemeler

Tez kapsamındaki 2B BiI₃ kristallerin sentezi için %99.998 saflık derecesinde BiI₃ tozu Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. 2B MoS₂ kristalleri ve filmlerinin sentezi için %99.98 saflıktaki kükürt tozu ve %99.97 saflıktaki MoO₃ tozu Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. 2B MoS₂ sentezinde %9.42 sodyum, %2.28 kalsiyum ve %2.45 magnezyum atomik derişimleri içeren cam lameller kullanılmıştır. Altaşların ve kuvars tabaka ile kuvars potanın temizlik işlemi için %99.5 saflık derecesinde aseton ve izopropil alkol kullanılmıştır. Deneylerdeki temizlik işlemlerinde yüksek saflıkta distile su da kullanılmıştır.

3.2 Karakterizasyon Yöntemleri

Tez çalışmasında üretilen malzemelerin yapısal ve optik incelenmesi için kullanılan optik görüntüleme, SEM/enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS), X-ışını difraktometrisi (XRD), AFM, 3B lazer taramalı eş odaklı mikroskopi, optik absorpsiyon spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve PL spektroskopisi yöntemleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.2.1 Optik görüntüleme

Optik mikroskopi malzeme biliminde kullanılan pratik ve sonuçları doğru yorumlayabilme açısından ön bilgi veren önemli bir yöntemdir. Yöntem basitçe numuneye gönderilen ışığın mercekte toplanması ve görüntünün büyütülmesi işleyişine dayanır. Optik görüntüleme, malzemenin kristal kalitesi, yüzey morfolojisi, yanal kalınlığı ve tane sınırları gibi fiziksel özelliklerini karakterize etmek açısından faydalıdır. Tez çalışmasında üretilen malzemelerin karakterizasyonu için TOBB ETÜ'deki ZEISS marka karanlık alan (dark field) optik mikroskopi sistemi kullanılmıştır.

3.2.2 Taramalı elektron mikroskopisi/enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi

Taramalı elektron mikroskopisi yöntemi, numuneye gönderilen elektron demetlerinden saçılan elektronları toplayan dedektörler aracılığıyla görüntü elde edilen topografik bir yöntemdir. Bu yöntem ile malzemenin morfolojisi, tanelerin yönelimi, tane boyutu ve tabakaların kalınlığı hakkında bilgi edinilmektedir. Genellikle yüksek vakum ortamına tabi tutulan iletken ve yarıiletken malzemeler üzerine çalışması için uygundur. Malzemenin kimyasal yapısı ve içerdiği element oranı taramalı elektron mikroskopisinin eklentisi olan EDS yardımıyla belirlenmektedir. Tez kapsamında, inert ortamda muhafaza edilen BiI₃ yığın kristallerinin yüzey morfolojisi, tane boyutu ve kimyasal analizi SEM/EDS yöntemi ile incelenmiştir. BiI₃ yığın kristallerinin birkaç tanesi, üzerinde karbon bant bulunan kulpa yerleştirilerek SEM cihazına yerleştirilmiştir. Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ndeki SEM cihazı 25 °C oda sıcaklığında 10 kW güç kullanılarak nokta modunda çalıştırılmıştır.

3.2.3 X-ışını difraktometrisi

X-ışını kırınımı toz ve kristal haldeki malzemelerin kristal yapısını belirlemede kullanılan önemli bir yöntemdir. Malzemeye gönderilen farklı açılarda X-ışını demetleri kırılmaya uğrayarak dedektörler tarafından toplanır. Belirli açılarda kırınım olayı gerçekleşmekte olup Bragg($\lambda = 2d\sin\theta$) denkleminde yola çıkılarak d boşluk mesafesi olan kristal yapıdaki uzunluk belirlenir ve malzemenin kristal yapısı saptanır. Tez kapsamında, inert ortamda muhafaza edilen BiI₃ yığın kristalleri öncelikle Bruker silikon numune kulpuna toz halinde, kulpun hacminin tamamını dolduracak şekilde yerleştirilmiştir. TOBB ETÜ'deki XRD cihazı Bruker D8 Advance kullanılmıştır. XRD cihazı 40 kW güçte çalıştırılmış ve X-ışını kaynağı olarak Cu K α kaynağı ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) kullanılmıştır. Analiz 25 °C oda sıcaklığında, $\theta=4-60$ ° aralığında, tarama hızı 0.5 saniye/adım ve adım boyutu 0.01° olarak seçilerek gerçekleştirilmiştir.

3.2.4 Atomik kuvvet mikroskopisi

Atomik kuvvet mikroskopisi, taramalı prob mikroskopisi ailesinin birincil karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntem, keskin prob ucu ile malzeme arasındaki kuvvetten yola çıkılarak, malzemenin 3B topografik haritasının çıkarılmasına dayanmaktadır. Altaş, aletin geri kalanı ile kontak kurmaya ve dirsekli kol ile ucu

tutma işlemi görmektedir. Dirsekli kol alttaştan dışarıya doğru uzanmakta ve dirsekli kolun ucunda nano boyutta bir uç bulunmaktadır. Uç-malzeme etkileşiminin belirli bir ayarda tutulması için proba, bütünleşik lazer ile konuma duyarlı bir fotodedektör ve piezoelektrik aktüatörlerden oluşan araçlar kullanılarak hızlı bir geri besleme döngüsü sağlanmaktadır. Prob malzemenin yüzeyini tararken, dirsekli kol malzemenin yüzey topolojisine doğru bükülür ve kola gelen lazer fotodedektöre yansıtılır. Fotodedektör üzerinde yer alan lazer nokta yer değiştirmesi, uç ile malzemenin etkileşimini korumakla görevli piezoelektrik aktüatörlere düzeltmek için bir voltaj göndermesine izin vermektedir. Bu sebeple, geri besleme döngüsü kuvvete dayalıdır ve malzeme hakkında çeşitli nano mekanik bilgiler sağlamaktadır. 2B kristallerin sentezlenme çalışmaları büyük ölçüde dikkat çekerken, sentezlenen kristallerin alan boyutlarını, kalınlıklarını, pürüzlülüğünü ve alttaşı ölçmek ve alan morfolojisini gözlemlemek için AFM kullanımı öne çıkmaktadır. Örneklerin yükseklik profilleri için Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ndeki Asylum marka AFM sistemi tapping moda kullanılmıştır.

3.2.5 3B lazer taramalı eş odaklı mikroskopisi

Lazer taramalı eş odaklı mikroskopisi yönteminde klasik optik mikroskoplardan farklı olarak biri ışık kaynağı olmak üzere birden fazla lazer kullanılıp yüksek kalitede ve çözünürlükte görüntü elde edilmektedir. Lazer ışığı numunenin çeşitli derinliklerinden gelen floresansı algılayarak örneğin kalınlığı hakkında bilgi verir. Floresansı yakalayabilme kabiliyeti sayesinde numunenin 3B topografik haritalamasını da çıkarmaktadır. Örneklerimizin kalınlık analizi için, 3B lazer taramalı eş odaklı mikroskop ailesinin Keyence marka VK-X serisi mikroskobu kullanılmıştır.

3.2.6 Optik absorpsiyon spektroskopisi

Dalgaboyu 300-800 nm arasındaki ışığın malzeme ile etkileşiminden kaynaklanan absorpsiyon, geçirgenlik ve yansıtma gibi özelliklerini incelemek için kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Gönderilen ışığın malzemedan yansıyan veya yansımada geçen bölümü dedektörler tarafından toplanarak ışığın ne kadar absorplandığı öğrenilebilir. Buradan yola çıkılarak UV-Vis kullanılarak malzemenin absorpsiyon spektrumu ve tepe noktası elde edilir. Buradan $E=h\nu$ denklemi ile enerji bant aralığını buluruz. Enerji denkleminde E, joule cinsinden enerjiye, ν Hertz cinsinden frekansa ve h, Planck sabitine (6.626×10^{-34} J.s) karşılık gelmektedir. Planck enerji

denkleminde dalga boyu halini elde edebilmek için, $v=c/\lambda$ denklemi yerine konularak $E=(hc)/\lambda$ denklemi elde edilir. Burada, c ışığın boşluktaki hızını (2.99×10^8 m. s⁻¹) ve λ dalga boyunu ifade eder. Absorpsiyon tepe noktası, eksitonik absorpsiyon ve bant aralığı parametrelerine UV-Vis analizi sonucunda ulaşılabilmektedir. Tez çalışmasındaki absorpsiyon eğrileri TOBB ETÜ'deki transmisyon modundaki absorpsiyon cihazı ile elde edilmiştir.

3.2.7 Raman spektroskopisi

Molekülleri saptamak, molekül içi ve dışı bağları belirlemek ve yapısal analizini yapmak için fotonların malzeme ile etkileşimine dayanan bir karakterizasyon yöntemidir. Bu spektroskopi yönteminde, malzemeye etkileşime giren fotonlar Raman saçılması yapar. Uyarılan fotonlar üst enerji seviyesine çıkıp eski seviyelerine dönerken elastik saçılma olan Rayleigh saçılması da yapabilirler. Raman saçılmasında ise fotonlar, titreşim ve elektronik enerji değişimleri aracılığıyla daha düşük bir seviyeye saçılma yaptıysa Stokes saçılması, daha yüksek bir seviyeye saçılma yaptıysa anti-Stokes saçılması gerçekleşir. Malzemeye gelen fotonların fononlar ile etkileşime girerek yaptığı enerji kaybı ve kazanımları gözlemlenerek malzeme hakkında bilgi elde edilir. Örneklerin Raman kayması spektrumlarını belirlemek için 532 nm lazer dalgaboyuna sahip ve farklı lazer güçlerine ayarlanabilen Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ndeki SNOM + Konfokal Raman Mikroskobu kullanılmıştır.

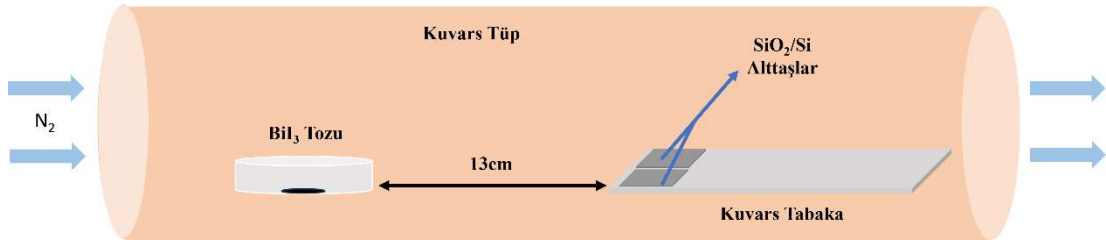
3.2.8 Fotoluminesans spektroskopisi

PL spektroskopisi örneğin ışık ile uyarılarak temel enerji düzeyine dönerken kendine özgü dalga boyunda ışık saçarak malzemenin optik özellikleri hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Uyarılma süresi, uyarılma ortamının sıcaklığı, uyarılma gücü gibi birçok parametreden etkilenmektedir. Tez kapsamındaki örneklerin PL spektrumunu belirlemek için 532 nm lazer dalgaboyuna sahip ve farklı lazer güçlerine ayarlanabilen Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ndeki SNOM + Konfokal Raman Mikroskobu kullanılmıştır.

4. 2B BiI₃ YAPILARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

4.1 Fiziksel Buhar Taşınımı Yöntemi Kullanılarak Kristal Büyütme

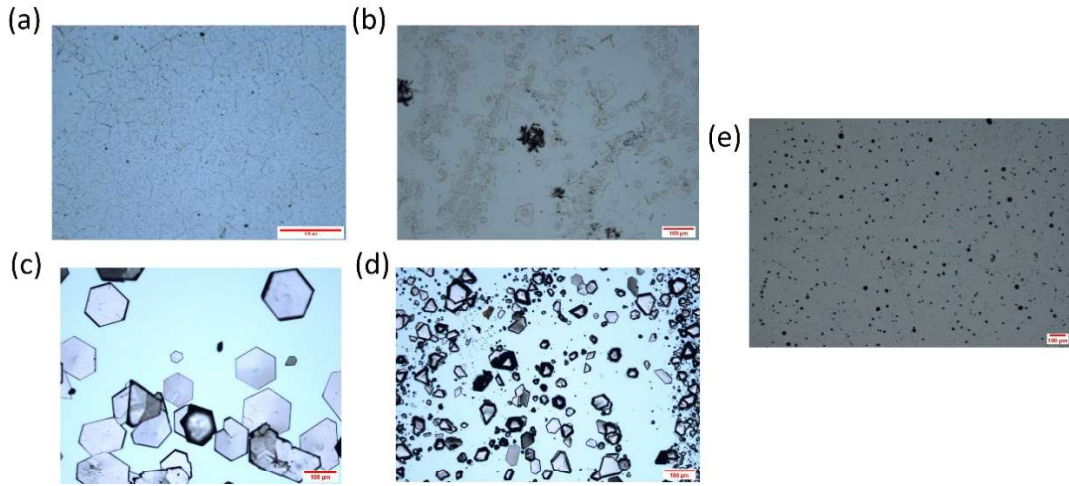
BiI₃ kristalleri fiziksel buhar taşınımı yöntemiyle ve Şekil 4.1'deki konfigürasyon düzeninde sentezlenmiştir. Uzunluğu 120 cm olan kuvars bir tüp ile 3 bölmeli (her bir bölme uzunluğu 20 cm) bir fırın kullanıldı. Kuvars pota içerisine öncül kimyasal olarak 0.1 gram BiI₃ tozu yerleştirildi. Kuvars tüpte oksidasyon olmaması için tüpün içerisi 8 Torr olması koşuluyla azot gazı ile yıkama işlemine tutuldu. Fırının sol ve orta bölgesi 290 °C ile 35 0°C aralığında değişen sıcaklıklar ile sağ bölgesi 200 °C'ye ayarlanmıştır. Kuvars pota fırındaki orta bölmenin tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Azot gazı tüpün içerisine sürekli akacak şekilde gönderildi ve tüpün iç basıncı 8, 15, 25, 30 ve 50 Torr gibi farklı basınçlarda tutularak farklı sentezleme işlemleri yapıldı. BiI₃ kristalleri 0, 10, 120 dakika büyüme sürelerinde sentezlenmiştir. Öncül kimyasal buharlaştı ve BiI₃ bileşikler daha soğuk tarafa taşınarak burada bir Si veya SiO₂/Si alttaş üzerine yoğunlaşarak büyüme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca alttaşların üzerinde bulunduğu kuvars tepsi üzerinde ve kullanılan kuvars tüpün iç duvarlarında BiI₃ kristallerinin büyütüldüğü gözlemlenmiştir. Büyütme işlemi gerçekleştirildikten sonra sistem arayüzü kapatıldı ve sistemin daha hızlı soğuması için fırının kapağı açıldı. Tüpün kapağı açıldıktan sonra tüpün iç duvarlarındaki kristaller toplandı ve sonra BiI₃ kristalleri depolanmak üzere Argon gazı dolu eldivenli bir kabinde muhafaza edildi.



Şekil 4.1 : BiI₃ kristallerinin PVT ile büyütülmesinin konfigürasyonu.

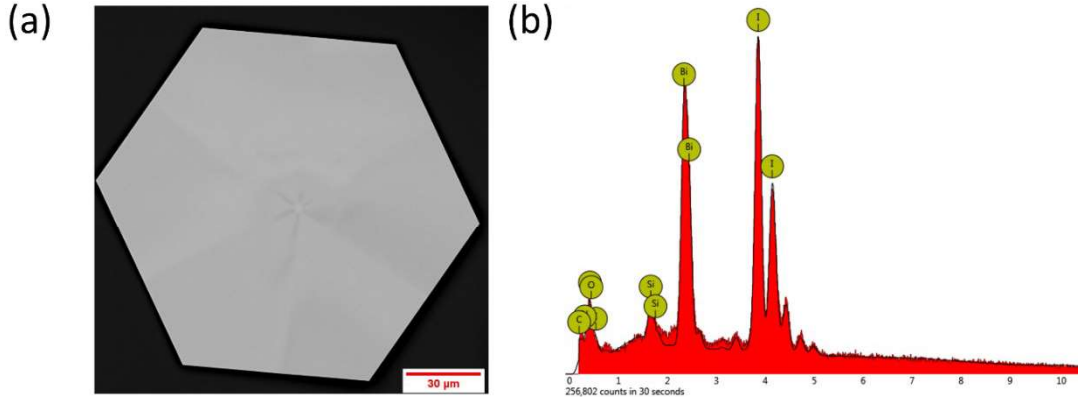
4.1.1 Büyütme basıncının etkisi

Büyütme basıncının, BiI_3 kristallerinin sentezlenmesi üzerine etkisini gözlemlemek için farklı basınç altında BiI_3 kristalleri sentezlenmiştir. Şekil 4.2(a-e)'de sırasıyla 8, 15, 25, 30 ve 50 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI_3 kristallerinin optik görüntüleri yer almaktadır. 8, 15 ve 50 Torr basınç altında yapılan deneylerde BiI_3 kristalleri elde edilememiştir. 25 Torr basınç altında yapılan sentezde Si alttaş üzerinde altıgen görünüme sahip BiI_3 kristalleri elde edilmiştir. 30 Torr basınç altında yapılan sentezde ise Si alttaş üzerinde BiI_3 kristal şekillerinin düzgün bir görünüme sahip olmadığı saptanmıştır. Fornaro ve ark.(2004) X ışını dedektörü için oda sıcaklığında çalışacak BiI_3 kristallerini PVD yöntemi ile 7000 Pa basınç altında sentezlemişlerdir ve altıgen görünüm elde etmişlerdir [120]. Bu bilgiler ışığında 25 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI_3 kristallerinin görünüm olarak literatür verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir.



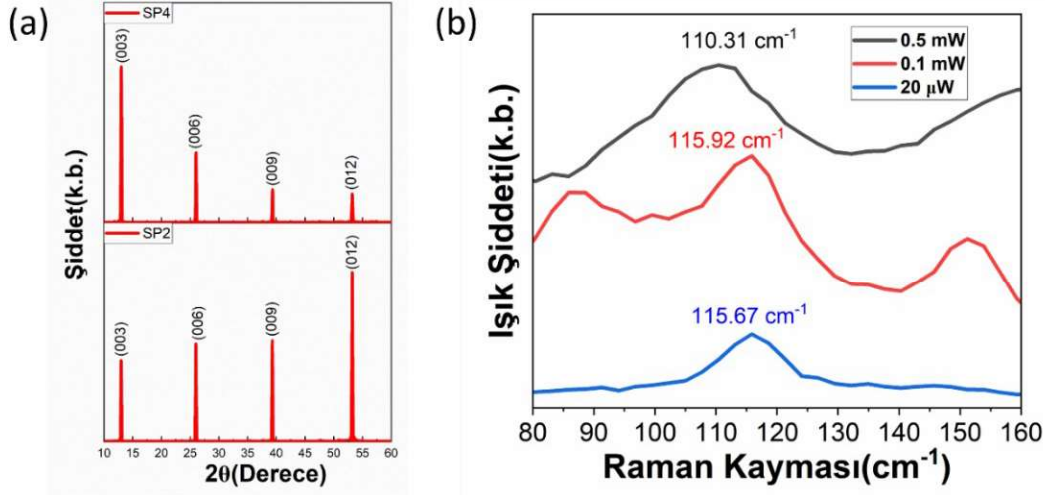
Şekil 4.2 : (a) 8 Torr, (b) 15 Torr, (c) 25 Torr, (d) 30 Torr ve (e) 50 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI_3 tekli kristallerin optik görüntüleri.

Şekil 4.3(a)'da 25 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI_3 kristalinin SEM görüntüsü yer almaktadır ve BiI_3 tekli kristallerinin geniş yüzey alanına ve katmanlı yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.3(b)'de 25 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI_3 kristalinin EDS spektrumu yer almaktadır ve Bi:I oranı 1:1.71 olduğu saptanmıştır. BiI_3 kristallerinde, iyodür boşluklarının yer alması nedeniyle EDS spektrumunun yanıltıcı sonuç verdiği gözlemlenmektedir [32].



Şekil 4.3 : 25 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristalinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDS spektrumu.

Si alttaş üzerinde 25 ve 30 Torr basınç altında sentezlenen BiI₃ tekli kristallerin, kristal yapısını anlamak için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.4(a)'da BiI₃ tekli kristallerin XRD sonuçlarında (003), (006), (009) ve (0012) kristal düzlemleri için yüksek yoğunluğa sahip kırınım tepe noktaları gözlemlenmiştir. Muvva ve ark.(2023) BiI₃ kristallerinin üretimi için pratik ve etkili bir sıvı fazlı yöntem önermişlerdir. Sentezledikleri BiI₃ kristallerinin XRD analizinde (003), (006), (009) ve (0012) kristal düzlemlerinde yüksek yoğunluğa sahip tepe noktaları saptamışlardır ve kristal düzlem numaraları arttıkça yoğunluğun arttığını gözlemlenmişlerdir Burada en fazla yoğunluğa sahip düzlemin (0012) olduğunu göstermişlerdir [121].Çalışmalarımızda 25 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin farklı optik gücünde oluşan Raman sinyalleri Şekil 4.4(b)'de görülmektedir. Optik güç arttıkça fononlar ile etkileşimin artması ile sonucun etkilendiği ve doğru sonuçlar vermediği gözlemlenmiştir. 25 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin yığın olması sebebiyle 20 μW optik gücünde 115.67 cm⁻¹'de sinyal alınmıştır. Yang ve ark.(2003) yaptıkları çalışmada BiI₃ nano kristalleri ve tekli kristallerinin Raman kaymalarını göstermişlerdir. Bu çalışmada oda sıcaklığında BiI₃ nano kristallerinin 33, 50, 84 and 106 cm⁻¹'de sırasıyla E_g, A_g, E_g ve A_g modlarında tepe noktaları oluşturdukları gözlemlenmiştir ve yığın BiI₃ kristalinin 110 cm⁻¹'de tepe noktası verildiği düşünüldüğünde, BiI₃ nano kristallerinin aşağıya doğru kayma yaptığını saptamışlardır [49]. Bununla birlikte 25 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin literatür verileri ile paralel olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.4 : (a) 25 Torr (SP2) ve 30 Torr (SP4) basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen yığın BiI₃ kristallerinin XRD analizi sonuçları. (b) Yığın BiI₃ kristallerinin farklı lazer güçlerindeki Raman kaymaları.

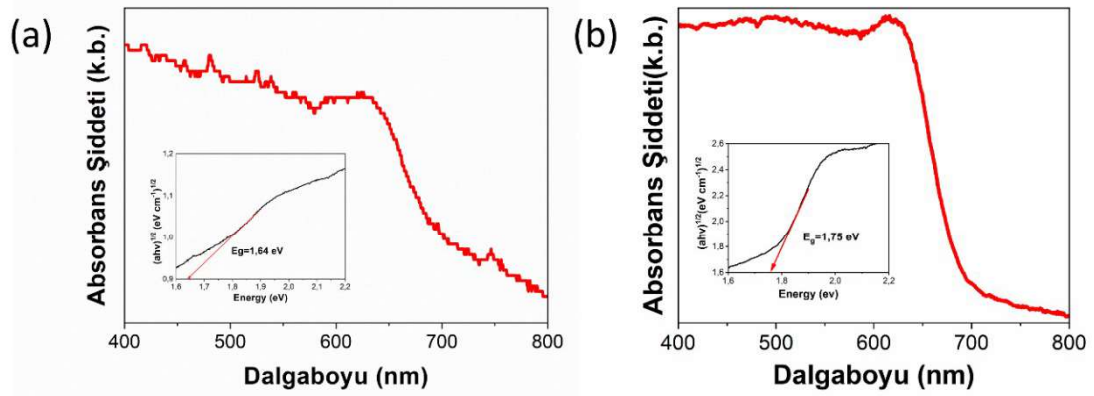
Farklı basınçlar altında sentezlenen BiI₃ kristallerinin absorpsiyon başlangıç noktası, tepe noktası ve yasaklı bant aralığı verileri Çizelge 4.1’de yer almaktadır. Bu ölçümlerde 8 ve 25 Torr olmak üzere iki farklı büyütme basıncı çalışılmıştır.

Çizelge 4.1 : Büyütme basıncının BiI₃ kristallerinin optik absorpsiyonu ve bant aralığı üzerine etkisinin incelenmesi.

Büyütme basıncı (Torr)	Absorpsiyon tepe noktası (nm)	Absorpsiyon başlangıç noktası (nm)	Yasaklı bant aralığı (eV)
8	613	715	1.75
25	618	689	1.64

25 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin absorpsiyon spektrum grafiği Şekil 4.5 (a)’da yer almaktadır ve absorpsiyon tepe noktasının 618 nm dalga boyunda, 689 nm dalga boyunda absorpsiyon başlangıç noktasına sahip olduğu saptanmıştır. Ek figürde ise UV-Vis absorpsiyon spektrum sonucuna göre çizdirilmiş Tauc eğrisi ve bu eğride meydana gelen ani yükseliş eğrisinin eğimi kullanılarak hesaplanan yasaklı bant aralığı değeri 1.64 eV olarak hesaplanmıştır. 8 Torr basınç altında ve tüpün iç yüzeyinde sentezlenen BiI₃ tekli kristallerin UV-Vis absorpsiyon spektrum grafiği Şekil 4.5 (b)’de yer almaktadır ve absorpsiyon tepe

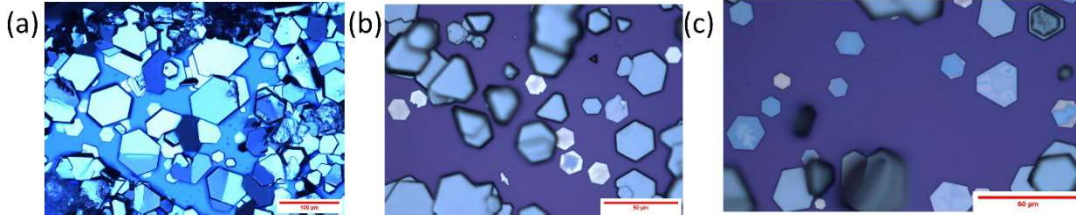
noktasının 613 nm dalga boyunda, 715 nm dalga boyunda ise absorpsiyon başlangıç noktasına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ek figürde yasaklı bant aralığı değerinin 1.75 eV olduğu gösterilmiştir. Brandt ve ark.(2015) fotovoltaik soğurucu olarak kullanımı için BiI₃ ince filmini ve tekli kristallerini sentezleyerek optik ve yapısal açıdan incelemiştir. PVT yöntemi ile ürettikleri BiI₃ ince filminin yasaklı bant aralığının 1.79 eV olduğunu hesaplamışlardır [31]. Wei ve ark.(2018) PVT yöntemi ile sentezlemiş oldukları BiI₃ nano plakaların absorpsiyon aralığının görünür bölgenin tamamını kapsadığını, absorpsiyon başlangıç noktasının 725 nm’de olduğunu saptamışlardır ve absorpsiyon tepe noktasının 635 nm dalga boyunda olduğunu gözlemlenmiştir [35]. 8 Torr basınç altında ve tüpün iç yüzeyinde ve 25 Torr basınç altında Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin hesaplanan yasaklı bant aralığının literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.



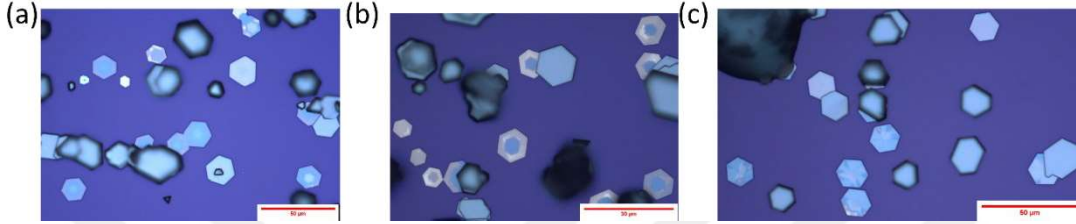
Şekil 4.5 : Farklı basınç altında üretilen yığın BiI₃ kristallerinin absorpsiyon spektrumları: (a) 25 Torr basınç altında ve Si alttaş yüzeyinde büyütülen kristallere ve (b) 8 Torr ve tüpün iç yüzeyinden büyütülen kristallere ait.

4.1.2 Büyütme sıcaklığı ve süresinin etkisi

BiI₃ kristallerinin süblimleşme sıcaklığının, BiI₃ kristallerinin kalınlığına olan etkisini incelemek amacıyla farklı süblimleşme sıcaklıklarında BiI₃ kristalleri sentezlenmiştir. Şekil 4.6’da 10 dakika büyütme ile sentezlenen BiI₃ kristallerinin ve Şekil 4.7’de ise büyütme süresi olmadan sentezlenen BiI₃ kristallerinin optik görüntüleri yer almaktadır ve sıcaklık azaldıkça kümelenme eğiliminin azaldığı gözlemlenmiştir.



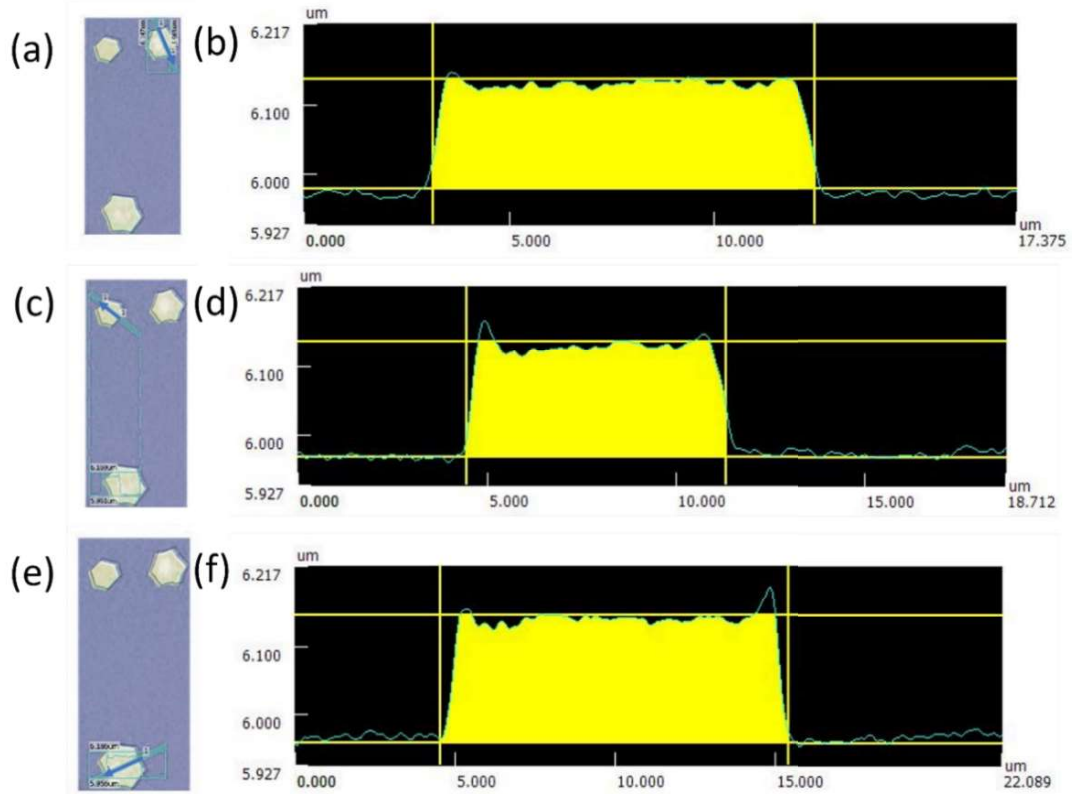
Şekil 4.6 : Farklı sıcaklıklarda 10 dakika büyütme yapılarak SiO₂/Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin optik görüntüsü: (a) 350 °C, (b) 320 °C ve (c) 290 °C.



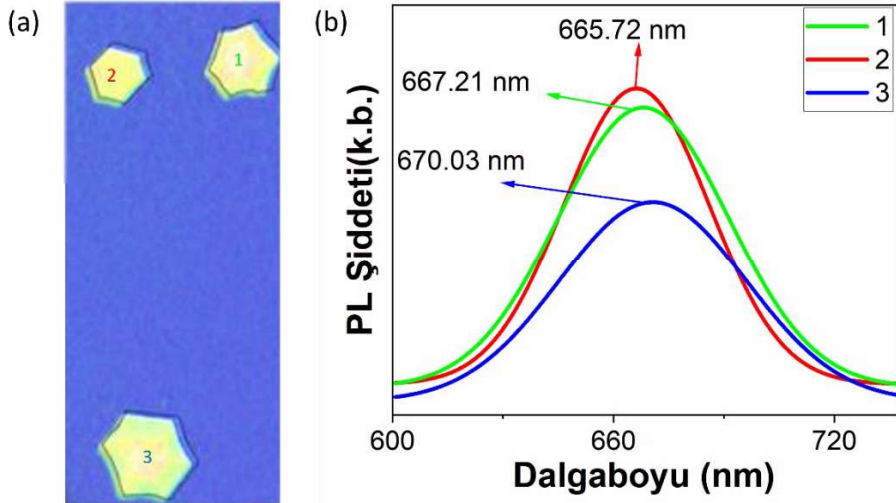
Şekil 4.7 : Farklı sıcaklıklarda 0 dakika bekleme yapılarak SiO₂/Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin optik görüntüsü: (a) 350 °C, (b) 320 °C ve (c) 290 °C.

Şekil 4.8’da 3B lazer taramalı eş odaklı mikroskobu ile 350 °C süblimleşme sıcaklığında ve 10 dakika büyütme yapılarak SiO₂/Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin optik görüntüsü ve kalınlık profilleri yer almaktadır. Şekil 4.8(a)’da BiI₃ kristalinin optik görüntüsü yer alırken, Şekil 4.8(b)’de aynı kristalin kalınlığının 156 nm olduğunu gösteren kalınlık profili gösterilmektedir. Şekil 4.8(c)’da BiI₃ kristalinin optik görüntüsü yer alırken, Şekil 4.8(d)’de aynı kristalin kalınlığının 168 nm olduğunu gösteren kalınlık profili verilmiştir. Şekil 4.8(e)’da BiI₃ kristalinin optik görüntüsü yer alırken, Şekil 4.8(f)’de aynı kristalin kalınlığının 184 nm olduğunu gösteren kalınlık profili gösterilmektedir. Verilen BiI₃ kristallerinin kalınlık ölçülerinin birbirleriyle paralellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.9(b)’de kalınlık ölçümü yapılan BiI₃ kristallerinin PL spektrumları verilmektedir. 158 nm kalınlığa sahip BiI₃ kristalinin 667.21 nm’de PL tepe noktasına sahip olduğu, 168 nm kalınlıktaki BiI₃ kristalinin 665.72 nm’de ve 184 nm kalınlıkta BiI₃ kristalinin ise 670.03 nm’de PL tepe noktasına sahip olduğu gösterilmiştir. Li ve ark.(2017) BiI₃ nano kristallerini PVT yöntemi ile sentezlemiştir. AFM ile yapılan kalınlık ölçümlerinde BiI₃ nano kristallerinin kalınlıklarının 16 ile 120 nm aralığında değiştiğini gözlemlemiştirler [48]. 120 nm kalınlığa sahip BiI₃ nano kristalinin 690 nm’de PL tepe noktası verdiği saptanmışken, 16 nm kalınlığa sahip BiI₃ nano

kristalinin 653 nm’de PL tepe noktasının olduğu gözlemlenmiştir. Kalınlık azaldıkça PL tepe noktalarının mavi kayma yaptığını belirtmişlerdir. Muvva ve ark.(2023) BiI₃ kristallerini sıvı fazlı bir yöntem ile sentezleyerek, 300 nm kalınlığında BiI₃ kristalleri elde etmişlerdir [121]. 300 nm kalınlığında BiI₃ kristallerinin 750 nm’de PL tepe noktası vererek kırmızıya kayma yaptığını göstermişlerdir. Wei ve ark.(2018) PVT yöntemi ile sentezlemiş oldukları BiI₃ nano plakalarının kalınlıklarının 15 ile 150 nm arasında değiştiğini gözlemlemişlerdir. Ek olarak, değişen BiI₃ nano plakaların kalınlıkları fotodetektör ve fotovoltaik uygulamalarındaki cihaz hassasiyetini etkilemektedir ve kalın BiI₃ nano plakalarını daha duyarlı bir cihaz yapısı oluşturacağını göstermişlerdir [35]. PVT yöntemi ile elde ettiğimiz BiI₃ kristallerinin kalınlık değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu değerlendirilmiştir.

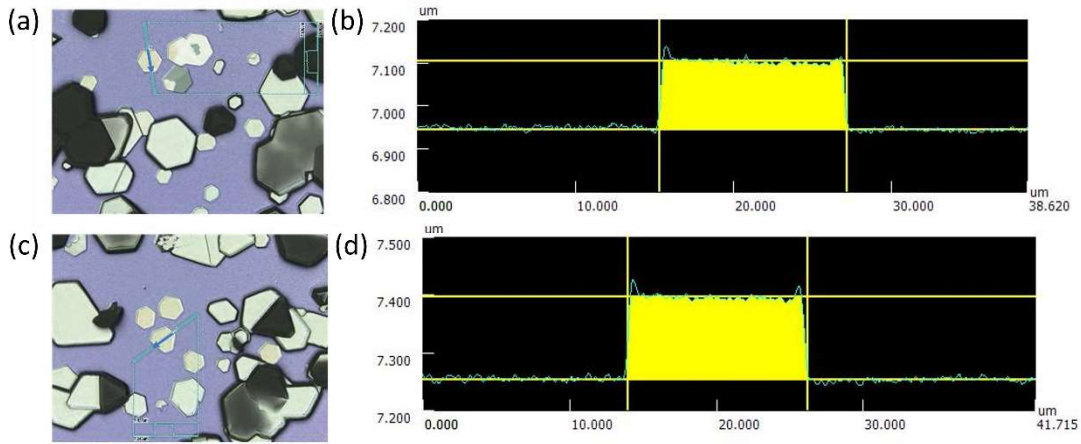


Şekil 4.8 : 350 °C’de büyütme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak sentezlenen BiI₃ kristallerinin optik görüntüleri (a,c,e) ve kalınlık profilleri (b,d,f).

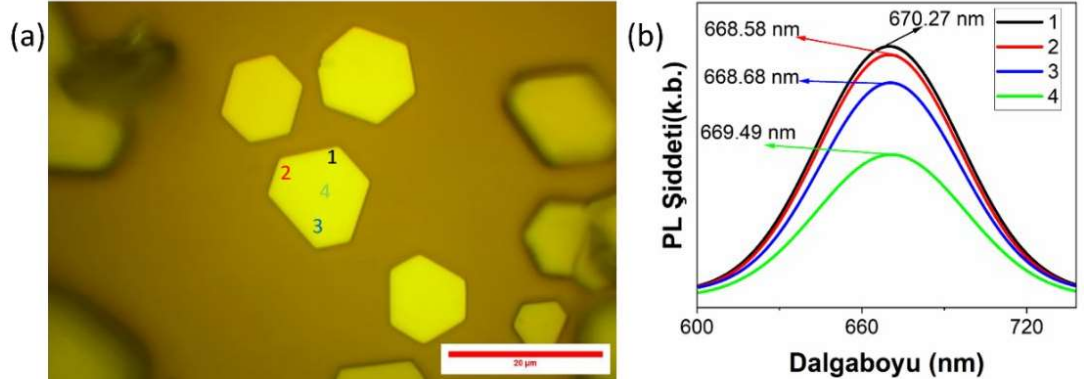


Şekil 4.9 : 350 °C’de büyütme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak sentezlenen BiI₃ kristallerinin PL pozisyonlarının (a) optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları.

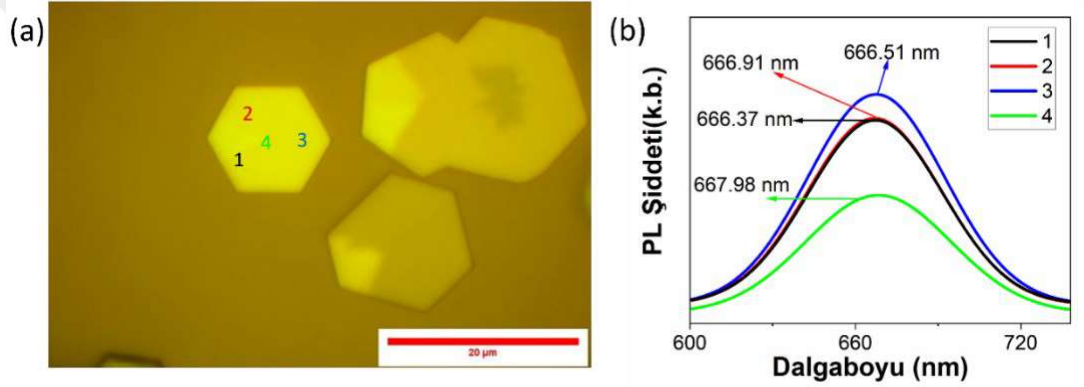
Şekil 4.10’da 3B lazer taramalı eş odaklı mikroskobu ile 320 °C süblimleşme sıcaklığında ve 10 dakika büyütme yapılarak SiO₂/Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin optik görüntüsü ve kalınlık profilleri yer almaktadır. Şekil 4.10(a)’da BiI₃ kristalinin optik görüntüsü yer alırken, Şekil 4.10(b)’de aynı kristalin kalınlığının 158 nm olduğunu gösteren kalınlık profili gösterilmektedir. Şekil 4.10(c)’de diğer bir BiI₃ kristalinin optik görüntüsü yer alırken, Şekil 4.10(d)’de aynı kristalin kalınlığının 142 nm olduğunu gösteren kalınlık profili verilmiştir. Verilen BiI₃ kristallerinin kalınlıklarının ölçüsünün birbiriyle paralellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de kalınlık ölçümü yapılan BiI₃ kristallerinin PL pozisyonlarının optik görüntüleri ve değişimin minimal düzeyde olduğu PL spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.10 : 320 °C’de 10 dakika büyütme yapılarak sentezlenen BiI₃ kristallerinin optik görüntüleri (a,c) ve kalınlık profilleri (b,d).



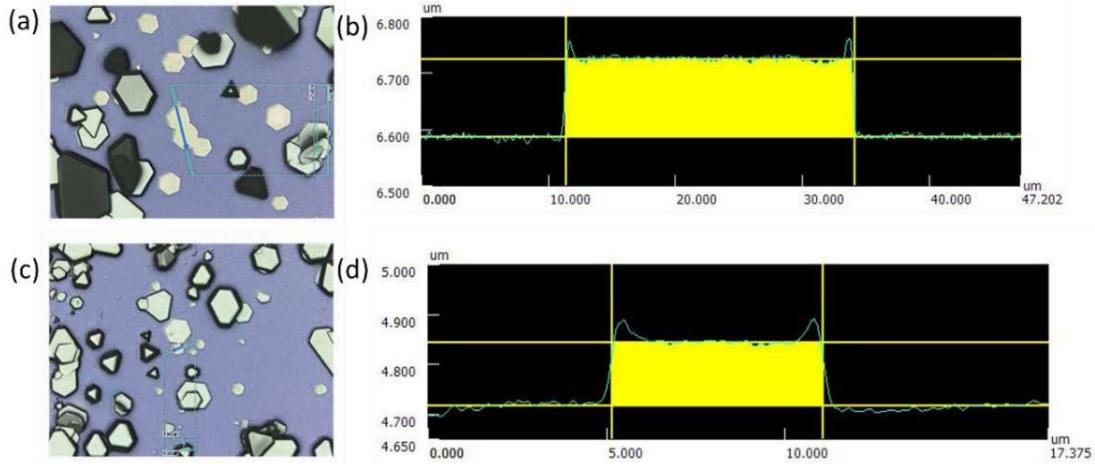
Şekil 4.11 : 320 °C’de 10 dakika büyütme yapılarak sentezlenen BiI₃ kristallerinin PL pozisyonlarının (a) optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları.



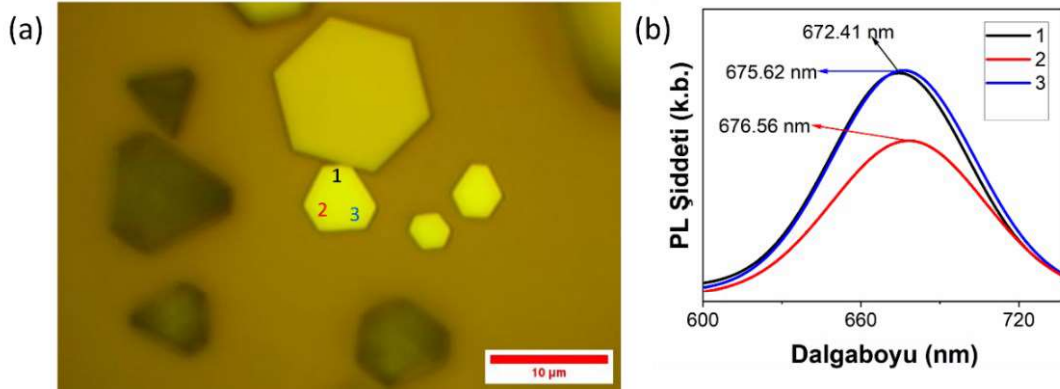
Şekil 4.12 : 320 °C’de 10 dakika büyütme yapılarak sentezlenen BiI₃ kristallerinin PL pozisyonlarının (a) optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları.

Şekil 4.13’te 3B lazer taramalı eş odaklı mikroskobu ile 320 °C süblimleşme sıcaklığında ve büyütme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak SiO₂/Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin optik görüntüsü ve kalınlık profilleri yer almaktadır. Şekil 4.13(a)’da BiI₃ kristalinin optik görüntüsü yer alırken, Şekil 4.13(b)’de aynı kristalin kalınlığının 137 nm olduğunu gösteren kalınlık profili gösterilmektedir. Şekil 4.13(c)’de diğer bir BiI₃ kristalinin optik görüntüsü yer alırken, Şekil 4.13(d)’de aynı kristalin kalınlığının 126 nm olduğunu gösteren kalınlık profili verilmiştir. Verilen BiI₃ kristallerinin kalınlıklarının ölçüsünün paralellik

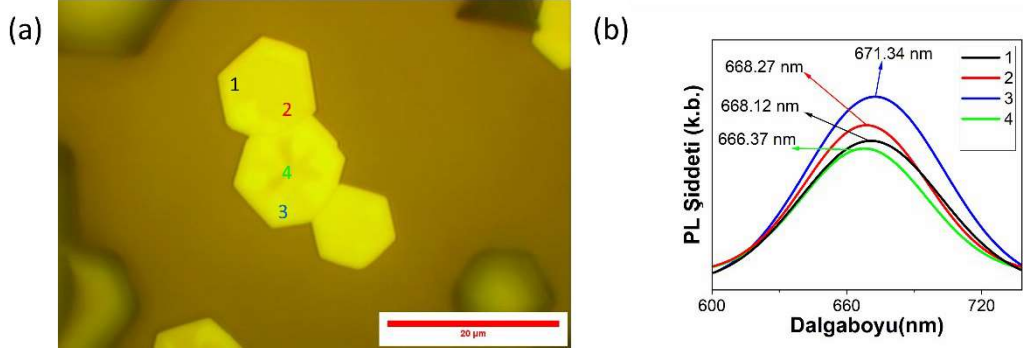
gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te kalınlık ölçümü yapılan BiI₃ kristallerinin PL pozisyonlarının optik görüntüleri ve değişimin minimal düzeyde olduğu PL spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.13 : 320 °C'de büyüme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak sentezlenen BiI₃ kristallerinin optik görüntüleri (a,c) ve kalınlık profilleri (b,d).



Şekil 4.14 : 320 °C'de büyüme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak sentezlenen BiI₃ kristallerinin PL pozisyonlarının (a) optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları.



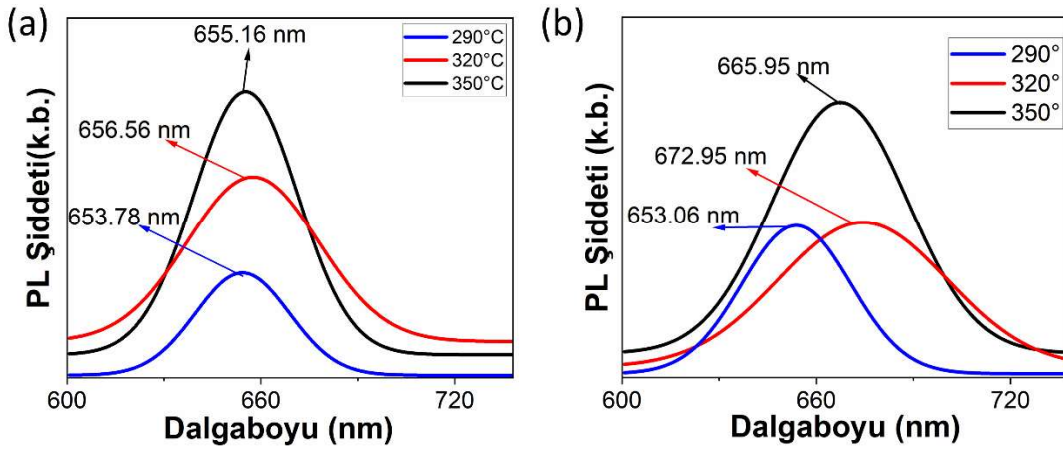
Şekil 4.15 : 320 °C’de büyütme sıcaklığında 0 dakika bekleme yapılarak sentezlenen BiI₃ kristallerinin PL pozisyonlarının (a) optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları.

Çizelge 4.2’de BiI₃ kristallerinin büyütme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişen PL tepe noktalarının verileri gösterilmektedir. 3 farklı süblimleşme sıcaklığında ve 2 farklı büyütme süresinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin PL tepe noktalarının sapmalarını içermektedir.

Çizelge 4.2 : Büyütme sıcaklığı ve süresine bağlı PL spektrumlarının incelenmesi.

Bölmelerin Sıcaklığı (°C)		Tüp basıncı (Torr)	Süre (dakika)	PL tepe noktası (nm)
Süblimleşme sıcaklığı	Alttaşın sıcaklığı			
350	200	25	10	665.95
350	200	25	0	655.16
320	200	25	10	672.95
320	200	25	0	656.56
290	200	25	10	653.06
290	200	25	0	653.78

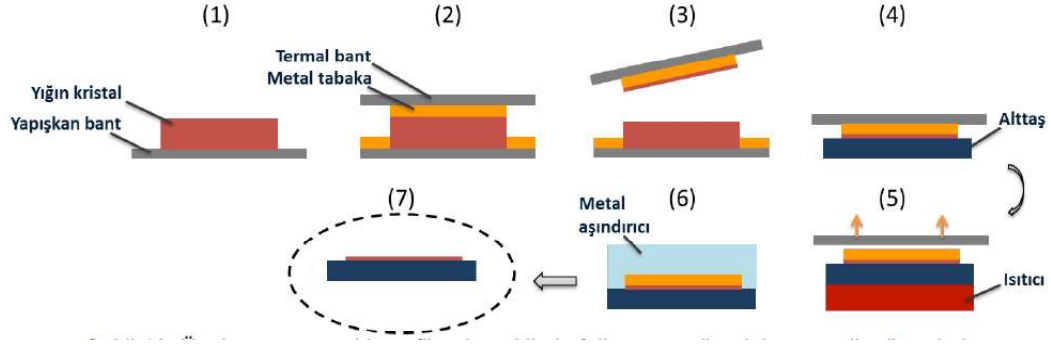
Şekil 4.16(a), 290 °C, 320 °C ve 350 °C süblimleşme sıcaklıklarında 10 dakika büyütme yapılarak SiO₂/Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin PL tepe noktalarını göstermektedir. Şekil 4.16(b) ise 290 °C, 320 °C ve 350 °C süblimleşme sıcaklıklarında büyütme süresi 0 dakika tutulan ve SiO₂/Si alttaş üzerinde sentezlenen BiI₃ kristallerinin PL tepe noktalarını göstermektedir. Süblimleşme sıcaklığı azaldıkça PL şiddetinin azaldığı ve PL tepe noktasının mavi kayma yaptığı saptanmıştır.



Şekil 4.16 : (a) 10 dakika büyütme ile farklı sıcaklıklarda üretilen BiI₃ kristalinin PL spektrumları ve (b) farklı sıcaklıklarda 0 dakika bekleme yapılarak üretilen BiI₃ kristallerin PL spektrumları.

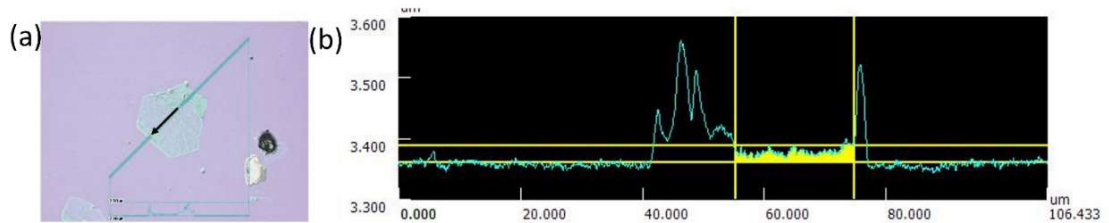
4.2 Altın Katman Destekli Eksfoliasyon Yöntemi Kullanılarak Üretim

Altın katman destekli eksfoliasyon yönteminin şematik gösterimi Şekil 4.17’de yer almaktadır. İlk olarak, yığın BiI₃ kristalleri yapışkan bant üzerinde soydurulma işlemine tabi tutularak ince yığın haline getirilmiştir. Bu kristallerin üzerine termal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak 100 nm altın metali kaplanmıştır. Oluşan altın-BiI₃ yapısı termal bant ile alınmış ve SiO₂/Si alttaş üzerine alınmıştır. Yapıdan termal bandı uzaklaştırmak için 100 °C’da birkaç dakika ısı işlem uygulandı. Termal bant ayrıldıktan sonra yapıdan altını kaldırmak için potasyum iyodür ve iyot karışımı ile aşındırılıp, yapının altından arındırılması sağlandı. Daha sonra, eksfoliasyon sürecinde oluşan kalıntıları gidermek için 10 dakika süre boyunca aseton ve izopropil alkol kullanılarak durulama yapıldı.

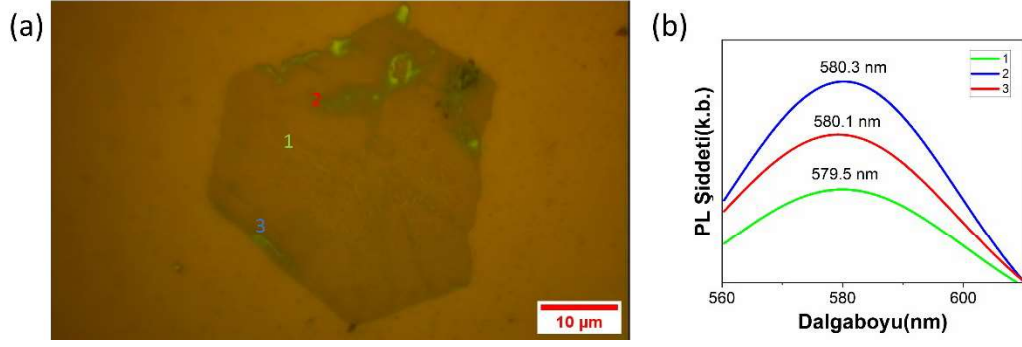


Şekil 4.17 : Altın katman destekli eksfoliasyon yönteminin şematik gösterimi.

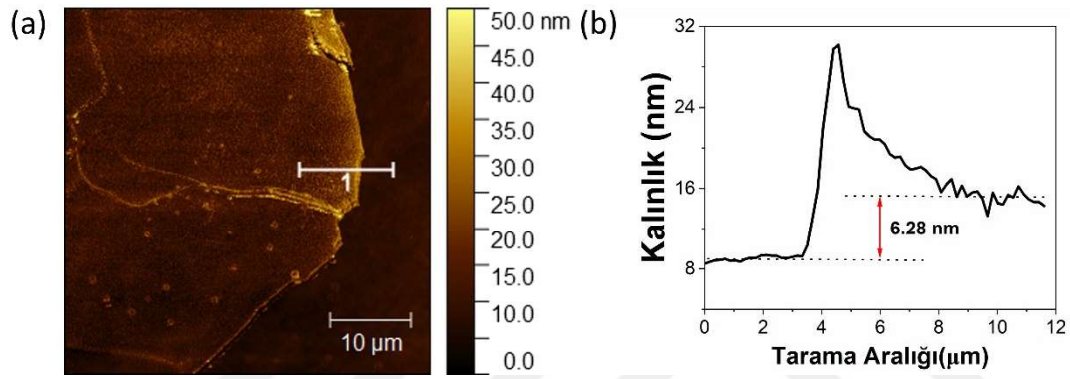
Şekil 4.18’de altın destekli eksfoliasyon yapılmış BiI_3 kristalinin optik görüntüsü ve kalınlık profili yer almaktadır. Şekil 4.18(b)’deki kalınlık profiline göre altın destekli eksfoliasyon sonucunda BiI_3 kristalinin kalınlığının 28 nm olduğu saptanmıştır. Şekil 4.19’da altın destekli eksfoliasyon sonucunda elde edilen BiI_3 kristalinin PL pozisyonlarının optik görüntüsü ve PL spektrumlarını gösteren grafik yer almaktadır. Şekil 4.19(b)’de altın destekli eksfoliasyon yapılmış BiI_3 kristalinin 3 farklı noktasından alınan PL spektrumunun sırasıyla, mavi kayma yaparak, 580.3, 580.1 ve 579.5 nm’de tepe noktası verdiği gösterilmiştir. Üretilen diğer bir kristalde 6.28 nm kalınlık tespit edilmiştir ve Şekil 4.20’de AFM görüntüsü ile kalınlık profili gösterilmektedir. Desai ve ark. (2016) optoelektronik cihazlar için altın destekli eksfoliasyon ile sentezlenen geniş alanlı malzemelerin üretimi için yeni bir yaklaşım sunmuşlardır. Altın destekli eksfoliasyon ile sentezlenen MoS_2 pullarının Raman kaymasının ve PL spektrumunun, mekanik eksfoliasyon yapılmış MoS_2 pulları ile aynı noktalarda tepe noktası verdiği ve altın destekli eksfoliasyonun malzemelerin optik özelliklerini değiştirmedeği ortaya konmuştur [77].



Şekil 4.18 : Altın destekli eksfoliasyon yapılmış BiI_3 kristalinin 3B lazer taramalı eş odaklı mikroskop ile çekilmiş (a) optik görüntüsü ve (b) kalınlık analizi.



Şekil 4.19 : Altın destekli eksfoliasyon yapılmış BiI₃ kristalinin (a) PL pozisyonlarının optik görüntüsü ve (b) PL spektrumları.



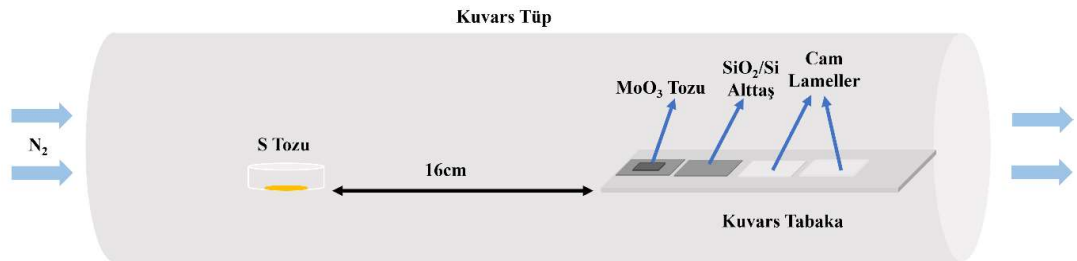
Şekil 4.20 : Altın destekli eksfoliasyon yapılmış BiI₃ kristalinin (a) AFM görüntüsü ve (b) kalınlık analizi.

5. TEK KATMANLI 2B MoS₂ YAPILARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Tez çalışmasının bu bölümü, cam destekli CVD yöntemi kullanılarak MoS₂ pulları ve filmlerinin sentezlenmesi, optik ve yapısal karakterizasyonları ile Raman ve PL spektroskopisinde elde edilen özelliklerinin incelenmesini konu almaktadır.

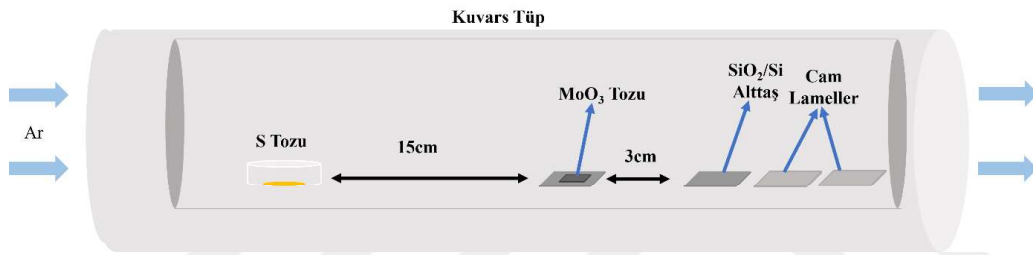
5.1 Kimyasal Buhardan Biriktirme Yöntemi Kullanılarak Kristal Büyütme

Tek katmanlı MoS₂ pullar kimyasal buhar yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Şekil 5.1'deki konfigürasyondan görüldüğü üzere, 0.3 g kükürt (S) kuvars bir kabın içerisinde kuvars tabaka üzerine yerleştirildi. Kükürt kabının 16 cm önüne 0.4 mg MoO₃ yerleştirildi ve MoO₃'ün gaz akışı yönündeki diğer tarafına ise sıfır mesafede SiO₂/Si alttaşı yerleştirildi. Sodyum katalizörlüğü etkisi için alttaşın hemen önüne ise cam lameller yerleştirildi. Taşıma gazı olarak N₂ kullanılmıştır ve gazın akış hızı 150 sccm olarak ayarlanmıştır. Tek katmanlı MoS₂ kristalleri, atmosfer basıncında ve 750 °C'de 5 dakika boyunca büyüme işlemi gerçekleştirilerek elde edilmiştir. Tek katmanlı MoS₂ kristalleri SiO₂/Si alttaşı üzerinde oluşturulmuştur. Büyüme işlemi gerçekleştirildikten sonra sistem kapatıldı ve kristallerin soğuması için tüp kapakları açıldı. Oda sıcaklığına kadar hızlı soğutma işlemi yapıldıktan sonra tek katmanlı MoS₂ malzemeler depolanmak üzere inert atmosfer ortamına alınmıştır.



Şekil 5.1 : Tek katmanlı MoS₂ kristallerinin CVD ile büyüme konfigürasyonu.

Tek katmanlı MoS₂ filmlerini büyütebilmek için iç içe geçmiş tüp konfigürasyonu kullanılmıştır. Şekil 5.2'deki konfigürasyondan görüldüğü üzere, 0.3 g kükürt (S) kuvars bir kabın içerisinde kuvars tabaka üzerine yerleştirildi. Kükürt kabının 15 cm önüne 0.4 mg MoO₃ yerleştirildi ve MoO₃'ün gaz akışı yönündeki diğer tarafına ise 3 cm mesafede SiO₂/Si alttaş yerleştirildi. Sodyum katalizörlüğü etkisi için alttaşın hemen önüne ise cam lameller yerleştirildi. Taşıma gazı olarak Ar kullanılmıştır ve gazın akış hızı 50 sccm'dir. Tek katmanlı MoS₂ filmi atmosfer basıncında ve 750 °C'de 3 dakika boyunca büyüme işlemi gerçekleştirilerek elde edilmiştir. Tek katmanlı MoS₂ filmi SiO₂/Si alttaş üzerinde oluşturulmuştur. Büyüme işlemi tamamlandıktan sonra sistem kapatıldı ve MoS₂ filminin soğuması için tüp kapakları açıldı. Oda sıcaklığına kadar hızlı soğutma işlemi yapıldıktan sonra tek katmanlı MoS₂ filmler depolanmak üzere inert atmosfer ortamına alınmıştır.

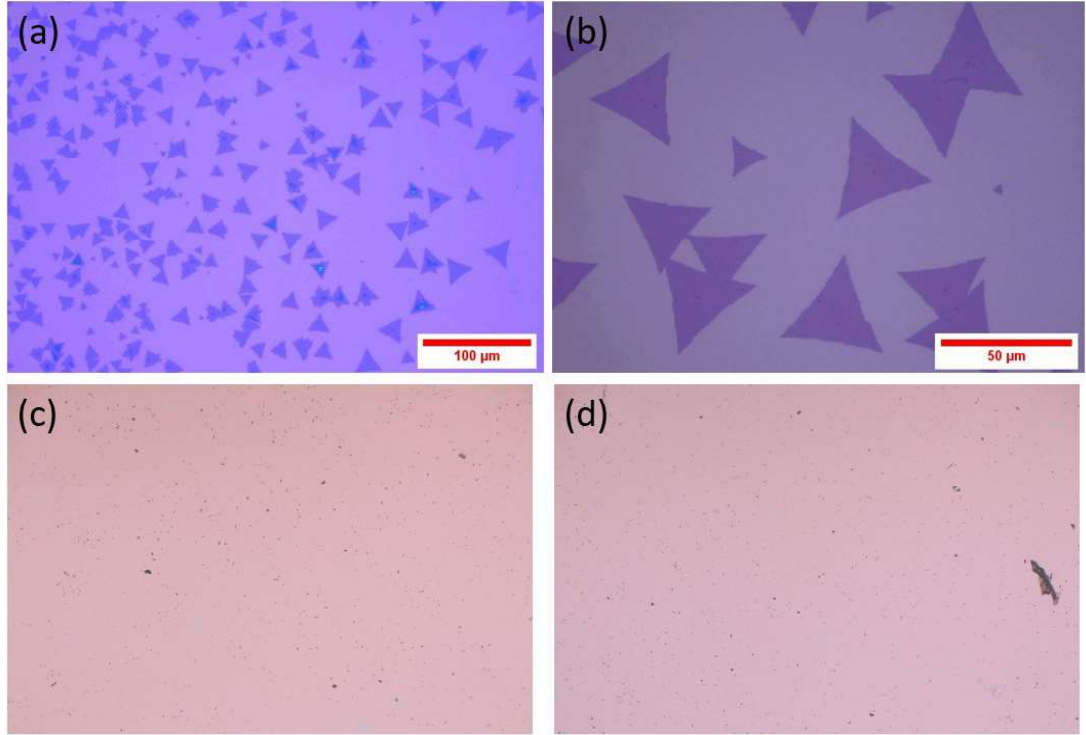


Şekil 5.2 : Tek katmanlı MoS₂ filminin CVD ile büyüme konfigürasyonu.

5.2 Optik ve Yapısal Karakterizasyon

Cam içeriğindeki sodyum mineralinin katalizör işlevi ile kristal büyüme oranını arttırdığı bilinmektedir. Cam destekli CVD yöntemi ile sentezlediğimiz MoS₂ kristallerinin optik görüntüleri Şekil 5.3'de gösterilmektedir. Şekil 5.3(a)'da SiO₂/Si alttaş üzerinde büyütülmüş MoS₂ kristallerinin dağılımını göstermektedir. Şekil 5.3(b)'deki optik görüntülerde, SiO₂/Si alttaş üzerinde büyütülmüş MoS₂ kristallerinin üçgen geometrik yapısına sahip olduğu ve tekdüze bir biçimde kristaller elde edildiği net bir biçimde gözlemlenmiştir. Özküçük ve ark. (2020) cam destekli CVD yöntemi ile 40 µm'ye kadar genişliğe sahip MoS₂ pulları elde edilmiştir [98]. Başka bir çalışmada ise Aras ve ark. (2022) yaptıkları çalışmada desenli yüzeylerde cam destekli CVD yöntemi kullanarak 10-20 µm boyutlarında MoS₂ pulları sentezlediklerini gösterilmiştir [94]. Bu bağlamda elde edilen MoS₂ pullarının optik görüntüleri literatür

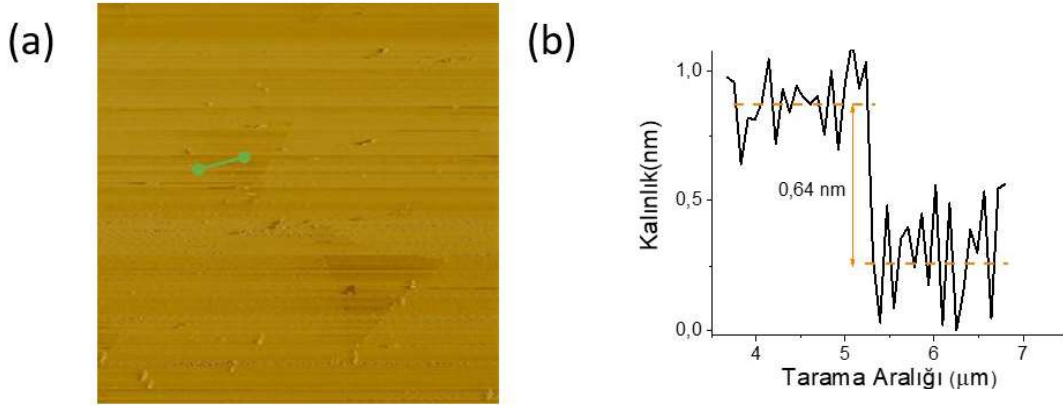
ile paralellik göstermektedir. Cam destekli CVD yöntemi kullanılmadığında MoS₂ üretim denemesi sonucunda kristaller elde edilememiştir ve Şekil 5.3(c,d)'deki optik görüntülerden de çıkarılacağı gibi cam kullanılmayan süreçte SiO₂/Si alttaş üzerinde MoS₂ pullarının elde edilmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.3 : Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS₂ tek kristalleri; (a,b) Tez kapsamında sentezlenen optik görüntüleri, (c,d) Cam destekli CVD yöntemi kullanılmadan MoS₂ üretim denemesinden elde edilen optik görüntüleri.

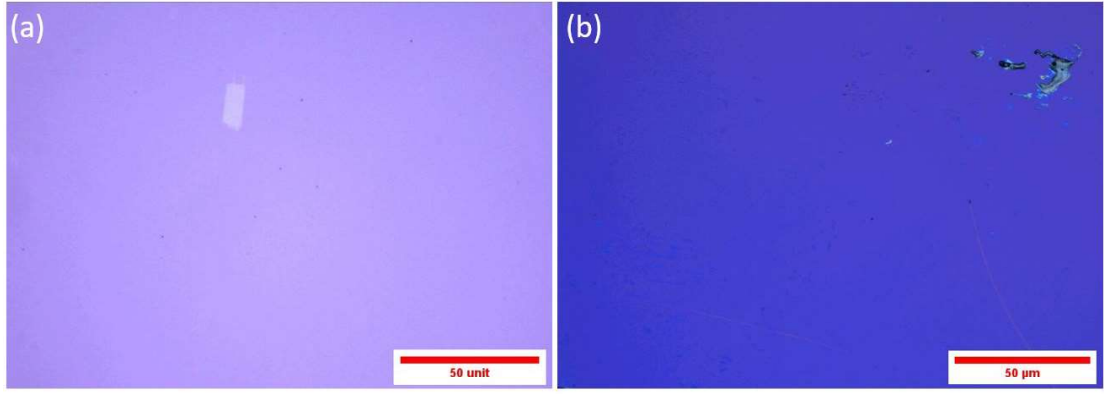
Şekil 5.4'de MoS₂ pulunun yapısal analizini göstermek için AFM görüntüsü ve kalınlık profili yer almaktadır. MoS₂ pulunun 2H üçgen prizma geometrisine sahip olduğu Şekil 5.4(a)'da AFM görüntüsü gösterilmektedir. Şekil 5.4(b)'de yer alan kalınlık profilinde MoS₂ pulların 0.64 nm kalınlığa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kim ve ark.(2018) alan etkili transistörde malzeme olarak kullanılmak üzere CVD yöntemi ile MoS₂ pulları büyütmüşlerdir. Büyütülen MoS₂ pullarının AFM ile ölçülen kalınlık değerinin 0.7 nm olduğunu saptamışlardır [122]. Qi ve ark.(2015) CVD yöntemi ile sentezledikleri MoS₂ pulunun kalınlığını 0,75 nm olarak ölçmüştür [119]. Özküçük ve ark.(2020) büyütülen MoS₂ pullarının kalınlıklarının 0.77-0.79 nm aralığında olduklarını saptamışlardır ve tek katmandan meydana geldiğini bu veriler ile ortaya koymuşlardır[98]. Dolayısıyla, AFM sonuçları tez kapsamında sentezlediğimiz MoS₂

pullarının tek katmandan oluştuğunu göstermektedir ve bu sonuç literatürdeki diğer çalışmalar ile paralellik göstermektedir.



Şekil 5.4 : (a,b) Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS₂ tek kristallerin AFM görüntüsü ve kalınlık profili.

SiO₂/Si alttaş üzerinde büyütülen MoS₂ filmlerinin optik görüntüleri Şekil 5.5(a,b)'de yer almaktadır. Cam destekli CVD yöntemi ile sentezlenen MoS₂ filminin cam içeriğinde bulunan sodyumun büyütme enerji bariyerini düşürerek film oluşumunu desteklediği gözlemlenmiştir. Şekil 5.5(a)'da MoS₂ filminin kalınlığını gösterebilmek için prosesten önce SiO₂/Si alttaş üzerine çizik atılmıştır ve çizik renk farkı derinlik hakkında ön bilgi vermektedir. Ardahe ve ark. (2020) Si alttaş üzerinde CVD yöntemi ile MoS₂ filmlerinin farklı sıcaklıklarda büyümesini inceleyerek, büyüme sıcaklığının MoS₂ filminin sentezlenmesine katkısını incelemiştir [123]. Wu ve ark. (2022) yaptıkları çalışmada 2B MoS₂ ince filminin fotoelektrik özelliklerini araştırmak için safir alttaş üzerinde tek katman MoS₂ ince filmini CVD yöntemi ile sentezlemiştir. Büyütülen MoS₂ ince filminin açma/kapama hızının ve fotoelektrik özelliklerinin yüksek seviyede olduğunu ortaya çıkarmışlardır [124]. Cam destekli CVD yöntemi ile SiO₂/Si alttaş üzerinde büyütülen MoS₂ filmlerinin önceki çalışmalar ile tutarlı olduğu saptanmıştır.

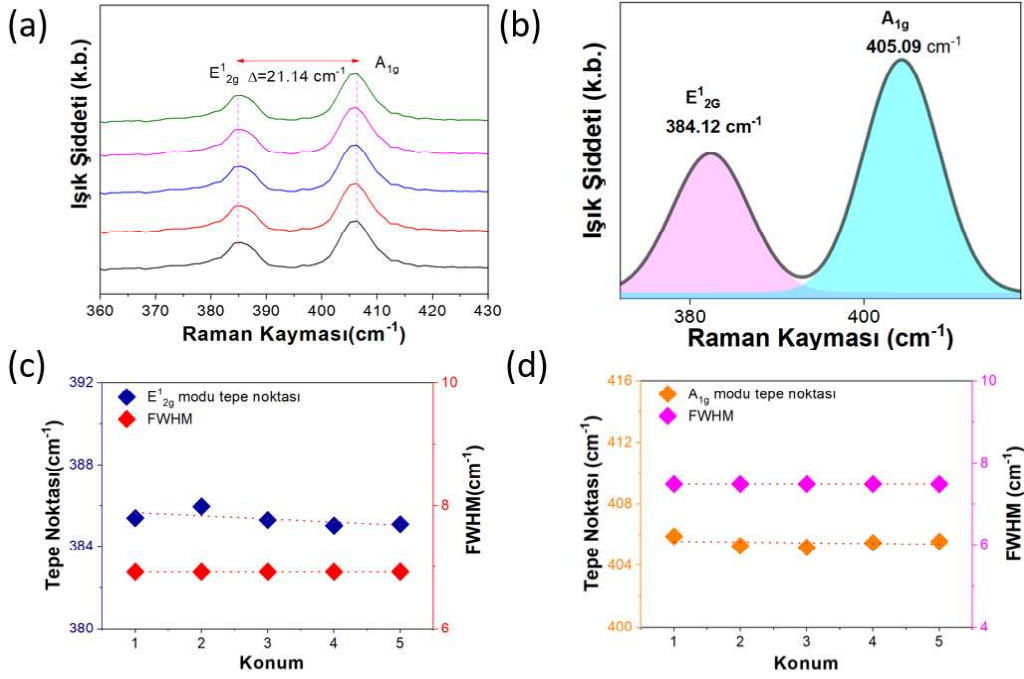


Şekil 5.5 : (a,b) MoS₂ filminin optik görüntüleri.

5.3 Raman ve PL Spektroskopisi Analizleri

Üretilen MoS₂ pulunun farklı noktalarından alınan Raman spektrumları Şekil 5.6(a)'de gösterilmiştir. A_{1g} ve E¹_{2g} modları arasındaki karakteristik tepe noktaları arasındaki farkın 21.14 cm⁻¹ civarında olduğu gösterilmiştir. Analizin açıkça gösterimi amacıyla Şekil 5.6(b)'da MoS₂ pullarının Raman saçılma spektrumu yer almaktadır ve E¹_{2g} modu 384.12 cm⁻¹'de ve A_{1g} modu 405.09 cm⁻¹'de saptanmıştır. A_{1g} ve E¹_{2g} fonon modları arasındaki frekans farkının 20.97 cm⁻¹ değerinde olduğu hesaplanmıştır. Cho ve ark. (2023) yaptıkları çalışmada CVD yöntemi ile sentezledikleri tek katman MoS₂ pulunun farklı 3 noktasından alınan Raman spektrumundaki fonon modları frekans farkının 19.6 cm⁻¹, 18.6 cm⁻¹ ve 18.5 cm⁻¹ olduğunu gözlemlemişlerdir [125]. Zhang ve ark. (2018) erimiş cam üzerinde CVD yöntemi ile büyüttükleri MoS₂ pulunun Raman karakteristik modları arasındaki farkının 17.6 cm⁻¹ olduğunu saptayarak tek katman olarak elde edildiğini göstermişlerdir [126]. Bu bilgiler ışığında, sentezlediğimiz MoS₂ pulunun tek katmandan meydana geldiğini gösteren Raman spektrumlarının literatür verileri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Cam destekli CVD yöntemindeki cam lameldeki sodyum içeriğinin MoS₂ pullarının tek katman üretimini desteklediği anlaşılmıştır. Şekil 5.6(c,d)'de MoS₂ pulunun farklı bölgelerinden alınan Raman spektrumunun A_{1g} ve E¹_{2g} modlarının tepe noktalarının, maksimumun yarısının tam genişliği (FWHM) ile karşılaştırmalı grafiği yer almaktadır. 5 farklı noktanın E¹_{2g} modlarının tepe noktalarının ortalaması 385.8 cm⁻¹ iken ve A_{1g} modlarının tepe noktalarının ortalaması 405.6 cm⁻¹'dir. A_{1g} ve E¹_{2g} modlar

ile FWHM'lerin kendi içinde minimum değişim göstererek belirli bir korelasyon içerisinde olduğu gözlenmiştir.

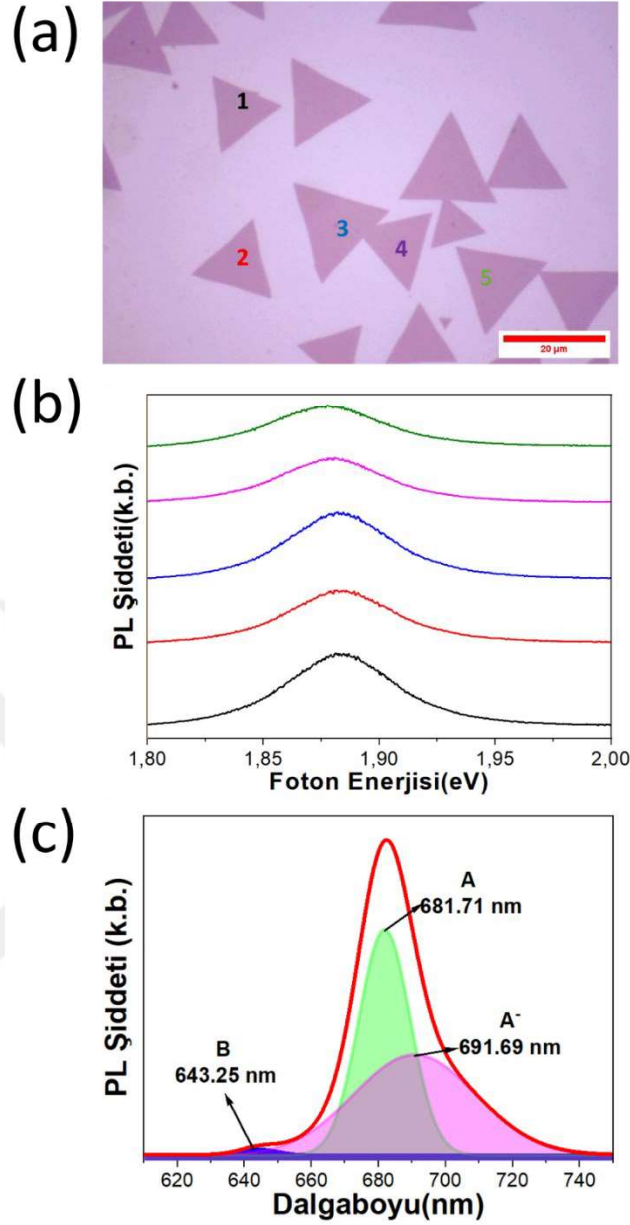


Şekil 5.6 : Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS₂ tek kristallerinin (a) Farklı noktalardan alınmış Raman tayfları (b) Gauss eğrilerine göre ayrıştırılmış Raman tayfları (c) E_{12g} Raman modunun tepe noktaları (d) A_{1g} Raman modunun tepe noktaları.

Üretilen MoS₂ pulunun farklı noktalarından alınan PL spektrumlarına Şekil 5.7’de yer verilmektedir. Burada farklı noktalardaki PL spektrumlarının birbirleriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.7(a)’da PL ölçümü yapılan pulların optik görüntüsü yer alırken, Şekil 5.7(b)’de tek katmandan oluşan MoS₂ PL spektrumlarının Gauss eğrilerine fit edilerek ayrıştırılmış hali yer almaktadır. MoS₂’nin PL spektrumlarına göre, A eksitonu, B eksitonu ve A⁻ trionu olmak üzere üç farklı rekombinasyon mekanizmasına sahip olduğu bilinmektedir. B eksitonu yüksek enerjili en dar tepe noktasına, A eksitonu orta enerjide dar tepe noktasına karşılık gelirken, A⁻ trionu ise düşük enerjide geniş bir tepe noktasına karşılık gelmektedir. Şekil 5.7(c)’de MoS₂’nin PL spektrumunun B eksiton bölgesinde 643.25 nm’de, A eksiton bölgesinde 681.71 nm’de ve A⁻ trion bölgesinde 691.69 nm’de tepe noktası oluştuğu gözlemlenmiştir. Zhang ve ark.(2018) erimiş cam alttaş üzerinde sentezledikleri tek katman MoS₂ pullarının PL spektrumlarının 673 nm’de tepe noktası oluştuğunu ve A ile B eksiton

tepe noktalarını göstermişlerdir [126]. Özküçük ve ark.(2020) büyüttükleri MoS₂ pullarının PL spektrumlarını Gauss eğrisi ile ayrıştırarak A eksitonu, B eksitonu, A⁻ trionu olmak üzere MoS₂ için elektron-deşik rekombinasyon mekanizmalarını göstermişlerdir [98]. Zheng ve Chen(2017) üç bölgeli fırında CVD yöntemi ile büyüttükleri MoS₂ pullarının PL spektrumlarının 684 nm’de keskin bir tepe yaptığını, 639 nm’de ise geniş bir tepe yaptığını tespit etmişlerdir [75]. Tez kapsamındaki Gauss eğrisi yardımıyla çizilen ve farklı noktalardan alınan grafiklerin önceki çalışmalar ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

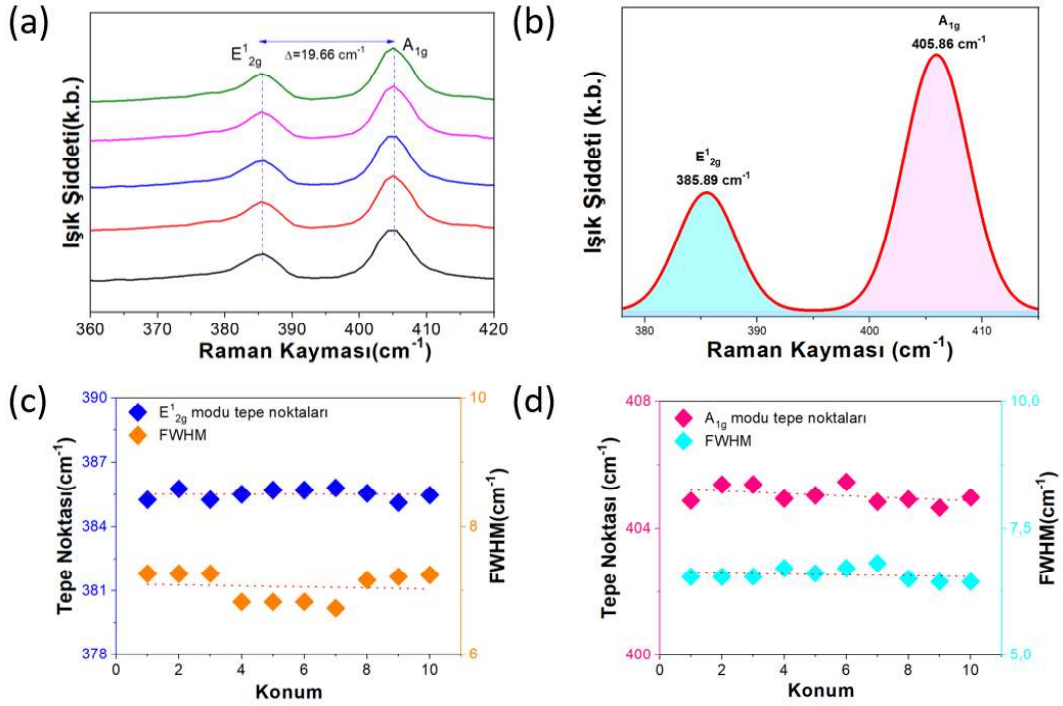
Üretilen MoS₂ filmin farklı noktalarından alınan Raman spektrumları Şekil 5.8(a)’de gösterilmiştir. A_{1g} ve E¹_{2g} modları arasındaki karakteristik tepe noktaları arasındaki farkın 19.66 cm⁻¹ olduğu gösterilmiştir. Analizin açıkça gösterimi amacıyla MoS₂ filminin Raman saçılma spektrumu Şekil 5.8(b)’de yer almaktadır. Burada E¹_{2g} modu 385.89 cm⁻¹’de ve A_{1g} modu 405.86 cm⁻¹’de saptanmıştır. A_{1g} ve E¹_{2g} fonon modları arasındaki frekans farkının 19.97 değerinde olduğu hesaplanmıştır. Wu ve ark.(2022) safir alttaş üzerinde CVD yöntemi ile MoS₂ filmini tek katman olarak sentezlediklerini Raman spektroskopisi ile desteklediler. Raman A_{1g} ve E¹_{2g} modlarının tepe noktaları arasındaki farkın tek katmanda 18.96 cm⁻¹ ile iki katmanlı yapıda 20.62 cm⁻¹ olduğunu göstermişlerdir [124]. Singh ve ark. (2022) yüksek kalitede ve santimetre boyutunda, SiO₂/Si alttaş üzerinde, kükürt öncüsü olarak H₂S gazı kullanılarak ve oksijen gazı eklemesi ile MoS₂ filmleri elde edilmiştir. Sentezlenen MoS₂ filmlerin katman sayısı Raman karakterizasyonu ile ortaya konulmuştur ve E¹_{2g} modunda 404 ± 0.5 cm⁻¹ ve A_{1g} modundan ise 382 ± 0.5 cm⁻¹’de tepe noktalarını saptamışlardır. Tepe noktaları arasındaki farkın 20-22 cm⁻¹ değerleri arasında olması MoS₂ filminin bir veya iki katmandan meydana geldiğini göstermektedir [127]. Baek ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada tek katmanlı MoS₂ filmini kesintisiz ve üçgen kümeleşme olmadan 4 cm’den fazla olacak şekilde safir alttaş üzerinde CVD yöntemi ile sentezlediler. SiO₂/Si üzerinde büyütülen MoS₂ filmlerin Raman karakteristik modları arasındaki farkın 19.9 cm⁻¹ ve safir alttaş üzerinde sentezlenen MoS₂ filminin ise 19.7 cm⁻¹ değere sahip olduğu bulunmuştur ve bulunan bu değerler MoS₂ filminin tek katmanlı olduğu bilgisini desteklemektedir [128].



Şekil 5.7 : Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS₂ tek kristallerinin (a,b) Farklı noktalardan alınmış PL tayflarının optik görüntüleri ve karşılaştırılmalı grafiği (c) Gauss eğrilerine göre ayrıştırılmış PL tayfları.

Raman modları arasındaki frekans farkının $\sim 19 \text{ cm}^{-1}$ olması sentezlenen MoS₂ filminin tek katmandan meydana geldiğini gösterir ve önceki çalışmalar ile paralellik göstermektedir. Şekil 5.8(c,d)'de MoS₂ filminin farklı 10 bölgesinden alınan Raman spektrumunun A_{1g} ve E_{2g} modlarının tepe noktalarının ve FWHM değerlerinin karşılaştırılmalı grafiği yer almaktadır. 10 farklı noktanın E_{2g} modlarının tepe noktalarının ortalamasının 385.5 cm^{-1} iken ve A_{1g} modlarının tepe noktalarının ortalamasının 405.2 cm^{-1} olduğu saptanmıştır. A_{1g} ve E_{2g} modlar ile FWHM'lerin

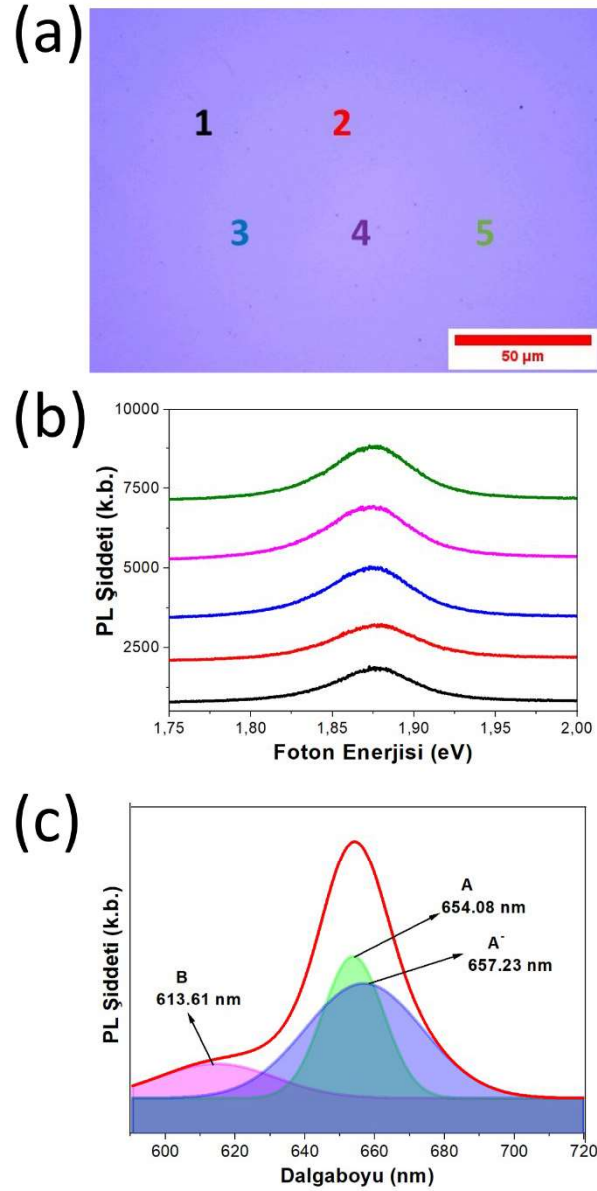
kendi içinde minimum değişim göstererek belirli bir korelasyon içerisinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.8 : Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS₂ filminin; (a) Farklı noktalardan alınmış Raman tayfları, (b) Gauss eğrilerine göre ayrıştırılmış Raman tayfları, (c) E_{12g} Raman modunun tepe noktaları, (d) A_{1g} Raman modunun tepe noktaları.

MoS₂ filminin Şekil 5.9(a)'da optik görüntüsü verilen 5 farklı noktasının PL spektrumları Şekil 5.9(b)'de gösterilmektedir. Burada farklı noktalardaki PL spektrumlarının birbirleriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.9(c)'de tek katmandan meydana gelen MoS₂ filminin PL spektrumlarının Gauss eğrilerine fitedilerek ayrıştırılmış hali yer almaktadır. Şekilde MoS₂'nin PL spektrumunun B eksiton bölgesinde 613.61 nm'de, A eksiton bölgesinde 654.08 nm'de ve A⁻ trion bölgesinde 657.23 nm'de tepe noktası olduğu görülmektedir. Çok katmanlı MoS₂ dolaylı bant aralığına sahip olduğundan dolayı PL spektrumu vermedikleri için MoS₂'nin PL spektrumu ile tek katmandan meydana gelip gelmediği doğrulanabilmektedir. Baek ve ark.(2015) safir üzerinde büyüttükleri MoS₂ filminin PL spektrumunun tepe noktasını 659 nm olarak belirlemişlerdir ve B eksiton bölgesinde tepe noktasının olmamasının nedenini safir alttaş kullanımına bağlamışlardır [128]. Mohapatra ve ark.(2016) SiO₂/Si alttaş üzerinde sentezledikleri

MoS₂ filminin PL spektrumunda 688 nm'de bir tepe noktasına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Ek olarak bu tepe noktasının Gauss fit yapıldığından A eksiton bölgesinin 673 nm'de, A⁻ trion bölgesinin 681 nm'de tepe noktalarının olduğunu gözlemlemişlerdir [129]. Bu kapsamda değerlendirildiğinde, sentezlediğimiz MoS₂ filmlerinin PL spektrumlarının literatür ile uyumlu olduğu gösterilmiştir.



Şekil 5.9 : Cam destekli CVD yöntemi ile üretilmiş MoS₂ filminin (a,b) Farklı noktalardan alınmış PL tayflarının optik görüntüleri ve karşılaştırılmalı grafiği ve (c) Gauss eğrilerine göre ayrıştırılmış PL tayfları.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında metal halojenürlerden BiI_3 ve TMD ailesinde olan MoS_2 2B kristallerin geniş alanlı ve yüksek kristallikte üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada farklı büyütme parametrelerinin BiI_3 ve MoS_2 kristal büyümesine etkileri araştırılarak ayrıntılı mikroskopi ve spektroskopi incelemeleri yapılmıştır.

BiI_3 nanoyapıların üretiminde ulaşılan sonuçları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

- 1) Onlarca mikron genişliğinde ve 10 nm altına kadar kalınlığa sahip hekzagonal formdaki nanokristaller üretilmiştir.
- 2) Büyütme basıncı, sıcaklığı ve süresinin kristal büyümesine etkileri incelenerek 25 Torr, 290 °C ve sıfır dakika bekleme süresinin ince kristal oluşumu için optimum koşul olduğu gösterilmiştir.
- 3) Kristal yapılarının nanoboyutlara inildiğinde de korunduğu çeşitli yöntemler ile gösterilmiştir.
- 4) Düşük boyuta gidildiğinde dolaylı enerji bant yapısından doğrudan bant yapısına geçtiği PL ve Raman analizleri ile gösterilmiştir.
- 5) BiI_3 nanokristallerde kalınlığa bağlı olarak 576 nanometreye kadar PL kayması gözlenmiştir.

Diğer taraftan, MoS_2 nanoyapıların üretiminde elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

- 1) Tek katman kalınlığında (0.64 nm) ve onlarca mikron geniş yanal alanlı olarak sentezlenmiştir. Ayrıca, santimetre boyutunda tek katman MoS_2 filmler de üretilmiştir.
- 2) Kristal yapılarının nanoboyutlara inildiğinde de korunduğu çeşitli yöntemler ile gösterilmiştir.
- 3) Tek katmanlı malzemedeki dolaylı enerji bant yapısından doğrudan bant yapısına geçiş PL ve Raman analizleri ile gösterilmiştir. Raman modları arasındaki farkın üçgensel prizma kristaller ve film için sırasıyla 21.14 ve 19.66 cm^{-1} olduğu gösterilerek tek katman üretimi teyit edilmiştir.

- 4) PL tepe noktalarının ise sırasıyla 680 ve 645 nm olduğu analizler sonucunda ortaya çıkarılmıştır.

Benzersiz fotoelektrik özellikler ve yüksek mekanik esneklik sunan 2B yarıiletken malzemeler, düşük maliyetli, yüksek hızlı, düşük enerji tüketimine sahip ve minyatürize optoelektronik cihazların geliştirilmesi için son derece önemlidir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasındaki 2B yarıiletkenlerin büyük miktarlarda ve düzgün boyut dağılımlı üretimi için büyütme parametrelerinin dikkatli şekilde optimizasyonu gerekmektedir. Bunun yanı sıra, BiI₃ kristallerinde çokça karşılaşılan iyodin boşluklarının etkilerinin azaltılması için Li-TFSI gibi kimyasallar ile malzeme işleme tekniklerinin araştırılması elzemdir. Diğer taraftan, her iki malzemenin de alttaş yüzeyinde periyodik dizilimli üretimi de optoelektronik uygulamalarda kullanım açısından çalışılması gereken bir konudur. Tez kapsamında yapılan çalışmaların amacı çerçevesinde başarılı şekilde tamamlandığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Cheng, Z., Cao, R., Wei, K., Yao, Y., Liu, X., Kang, J., Dong, J., Shi, Z., Zhang, H., Zhang, X., (2021). 2D Materials Enabled Next-Generation Integrated Optoelectronics: from Fabrication to Applications, *Advanced Science*, 8, 1–22.
- [2] Liu, Y., Duan, X., Shin, H.J., Park, S., Huang, Y., Duan, X., (2021). Promises and prospects of two-dimensional transistors, *Nature*, 591, 43–53.
- [3] Qiu, Q., Huang, Z., (2021). Photodetectors of 2D Materials from Ultraviolet to Terahertz Waves, *Advanced Materials*, 33, 1–19.
- [4] Sun, Z., Martinez, A., Wang, F., (2016). Optical modulators with 2D layered materials, *Nature Photonics*, 10, 227–238.
- [5] Wang, X., Cui, Y., Li, T., Lei, M., Li, J., Wei, Z., (2019). Recent Advances in the Functional 2D Photonic and Optoelectronic Devices, *Advanced Optical Materials*, 7, 1–17.
- [6] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A.A., (2004). Electric field in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666–669.
- [7] Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A.K., (2005). Two-dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 10451–10453.
- [8] Buscema, M., Groenendijk, D.J., Blanter, S.I., Steele, G.A., Van Der Zant, H.S.J., Castellanos-Gomez, A., (2014). Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors, *Nano Letters*, 14, 3347–3352.
- [9] Hu, P., Wen, Z., Wang, L., Tan, P., Xiao, K., (2012). Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors, *ACS Nano*, 6, 5988–5994.
- [10] Qijie Liang, Qixing Wang, Qian Zhang, Jingxuan Wei, Sharon Xiaodai Lim, Rui Zhu, Junxiong Hu, Wei Wei, Chengkuo Lee, ChorngHaur Sow, Wenjing Zhang, A.T.S.W., (2019). High-Performance, Room Temperature, Ultra-Broadband Photodetectors Based on Air-Stable PdSe₂, *Advanced Materials*, 31.
- [11] Huang, L., Dong, B., Guo, X., Chang, Y., Chen, N., Huang, X., Liao, W., Zhu, C., Wang, H., Lee, C., Ang, K.W., (2019). Waveguide-Integrated Black Phosphorus Photodetector for Mid-Infrared Applications, *ACS Nano*, 13, 913–921.

- [12] **Tian, H., Chin, M.L., Najmaei, S., Guo, Q., Xia, F., Wang, H., Dubey, M.,** (2016). Optoelectronic devices based on two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nano Research*, 9, 1543–1560.
- [13] **Yu, X., Wang, X., Zhou, F., Qu, J., Song, J.,** (2021). 2D van der Waals Heterojunction Nanophotonic Devices: From Fabrication to Performance, *Advanced Functional Materials*, 31, 1–18.
- [14] **Wang, P., Xia, H., Li, Q., Wang, F., Zhang, L., Li, T., Martyniuk, P., Rogalski, A., Hu, W.,** (2019). Sensing Infrared Photons at Room Temperature: From Bulk Materials to Atomic Layers, *Small*, 15, 1–22.
- [15] **Markov, I. V.,** (1995). Crystal Growth for Beginners, 3rd ed., *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*
- [16] **Dantzig, J., Rappaz M.,** (2009). Solidification, 1st ed., Lausanne, Switzerland *EPFL Press.*
- [17] **Qiu, W.,** (2010). Growth And Characterization Of Bismuth Tri-Iodide Single Crystals By Modified Vertical Bridgman Method, University of Florida, 2010.
- [18] **Sangwal, K.,** (2018). Nucleation and crystal growth : metastability of solutions and melts, *Wiley.*
- [19] **K.A. Jackson,** (1957). Liquid Metals and Solidification: A Seminar on Liquid Metals and Solidification Held During the Thirty-ninth National Metal Congress and Exposition, *American Society for Metals.*
- [20] **Jellison, G.E., Ramey, J.O., Boatner, L.A.,** (1999). Optical functions of BiI₃ as measured by generalized ellipsometry, *Physical Review B*, 59, 9718.
- [21] **Sun, H., Zhu, X., Wangyang, P., Gao, X., Zhu, S., Zhao, B.,** (2018). Preparation and characterization of free-standing BiI₃ single-crystal flakes for X-ray detection application, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 20003–20009.
- [22] **Yu, H., Gao, W., Huang, Y., -, al, Huang, Y.-T., Kavanagh, S.R., Scanlon, D.O., Liu, Y., Sun, H., Yang, D., Yorikawa, H., Muramatsu, S.,** (2008). Theoretical study of crystal and electronic structures of BiI₃, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 325220.
- [23] **Podraza, N.J., Qiu, W., Hinojosa, B.B., Xu, H., Motyka, M.A., Phillpot, S.R., Baciak, J.E., Trolier-Mckinstry, S., Nino, J.C.,** (2013). Band gap and structure of single crystal BiI₃: Resolving discrepancies in literature, *Journal of Applied Physics*, 114.
- [24] **Cuña, A., Aguiar, I., Gancharov, A., Pérez, M., Fornaro, L.,** (2004). Correlation between growth orientation and growth temperature for bismuth tri-iodide films, *Crystal Research and Technology*, 39, 899–905.

- [25] **Garg, A., Tomar, M., Gupta, V.,** (2014). Synthesis and Characterisation of Thin Films of Bismuth Triiodide for Semiconductor Radiation Detectors, *National Conference on Advances in Materials Science for Energy Applications*, 1–3.
- [26] **Lintereur, A.T., Qiu, W., Nino, J.C., Baciak, J.,** (2011). Characterization of bismuth tri-iodide single crystals for wide band-gap semiconductor radiation detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 652, 166–169.
- [27] **Gokhale, S.S., Han, H., Baciak, J.E., Nino, J.C., Jordan, K.A.,** (2015). Growth, fabrication, and testing of bismuth tri-iodide semiconductor radiation detectors, *Radiation Measurements*, 74, 47–52.
- [28] **Matsumoto, M., Hitomi, K., Shoji, T., Hiratate, Y.,** (2002). Bismuth tri-iodide crystal for nuclear radiation detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 49 II, 2517–2520.
- [29] **Aguiar, I., Kröger, S., Fornaro, L.,** (2009). Bismuth tri-iodide polycrystalline films for X-ray direct and digital imagers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 610, 332–334.
- [30] **Karthieka, R.R., Begum, R.N., Prakash, T.,** (2021). Direct conversion X-ray sensing nature of bismuth (III) iodide thick films, *Chinese Journal of Physics*, 71, 643–650.
- [31] **Brandt, R.E., Kurchin, R.C., Hoye, R.L.Z., Poindexter, J.R., Wilson, M.W.B., Sulekar, S., Lenahan, F., Yen, P.X.T., Stevanović, V., Nino, J.C., Bawendi, M.G., Buonassisi, T.,** (2015). Investigation of Bismuth Triiodide (BiI₃) for Photovoltaic Applications, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6, 4297–4302.
- [32] **Young, C.,** (2021). Bandgap Modulation of Single-Crystalline Bismuth (III) Iodide Nanoplate via Vapor Phase Intercalation of Alkali Metal Ions Signature redacted.
- [33] **Han, H., Hong, M., Gokhale, S.S., Sinnott, S.B., Jordan, K., Baciak, J.E., Nino, J.C.,** (2014). Defect engineering of BiI₃ single crystals: Enhanced electrical and radiation performance for room temperature gamma-ray detection, *Journal of Physical Chemistry C*, 118, 3244–3250.
- [34] **Scholz, M., Oum, K., Lenzer, T.,** (2018). Pronounced exciton and coherent phonon dynamics in BiI₃, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 10677–10685.
- [35] **Wei, Q., Chen, J., Ding, P., Shen, B., Yin, J., Xu, F., Xia, Y., Liu, Z.,** (2018). Synthesis of Easily Transferred 2D Layered BiI₃ Nanoplates for Flexible Visible-Light Photodetectors, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 21527–21533.

- [36] **Ma, F., Zhou, M., Jiao, Y., Gao, G., Gu, Y., Bilic, A., Chen, Z., Du, A.,** (2015). Single Layer Bismuth Iodide: Computational Exploration of Structural, Electrical, Mechanical and Optical Properties, *Scientific Reports*, 5, 1–9.
- [37] **Liu, P., Lu, F., Wu, M., Luo, X., Cheng, Y., Wang, X.W., Wang, W., Wang, W.H., Liu, H., Cho, K.,** (2017). Electronic structures and band alignments of monolayer metal trihalide semiconductors MX₃, *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 9066–9071.
- [38] **Hamdeh, U.H., Nelson, R.D., Ryan, B.J., Bhattacharjee, U., Petrich, J.W., Panthani, M.G.,** (2016). Solution-processed BiI₃ thin films for photovoltaic applications: Improved carrier collection via solvent annealing, *Chemistry of Materials*, 28, 6567–6574.
- [39] **Williamson, B.W., Eickemeyer, F.T., Hillhouse, H.W.,** (2018). Solution-Processed BiI₃ Films with 1.1 eV Quasi-Fermi Level Splitting: The Role of Water, Temperature, and Solvent during Processing, *ACS Omega*, 3, 12713–12721.
- [40] **De, C., Ferraz, M., Armelin, M.J.A., Oliveira, R.R., Otubo, L., Martins, J.F.T., Santos, R.A. Dos, Costa, F.E., Carvalho, D.V.S., Omi, N.M., Mesquita, C.H., Hamada, M.M.,** (2017). Purification and Crystal Growth of the Bismuth (III) Iodide-influence of Trace Impurities on the Crystal Quality, *Studies in Engineering and Technology*, 4.
- [41] **Eyre, L.F.L.,** (2020). Transient Photophysics of Bismuth Halide Semiconductors for Optoelectronic Applications.
- [42] **Chilvery, A., Das, S., Guggilla, P., Brantley, C., Sunda-Meya, A.,** (2016). A perspective on the recent progress in solution-processed methods for highly efficient perovskite solar cells, *Science and Technology of Advanced Materials*, 17, 650.
- [43] **Wang, Y., Liu, Y., Cao, S., Wang, J.,** (2021). A review on solution-processed perovskite/organic hybrid photodetectors, *Journal of Materials Chemistry C*, 9, 5302–5322.
- [44] **Yoke Khin Yap and Dongyan Zhang,** (2015). Encyclopedia of Nanotechnology, *Springer* Netherlands.
- [45] **Matthews, A., Holmberg, K.,** (2013). PVD and CVD Coatings, Encyclopedia of Tribology, 2705–2711.
- [46] **Chin, L.Y., Carlson, F.M.,** (1983). Finite element analysis of the control of interface shape in Bridgman crystal growth, *Journal of Crystal Growth*, 62, 561–567.
- [47] **Brice, J.C.,** (1986). Crystal growth processes, 1st ed, *Blackie & Son Ltd*, Glasgow and London, 150.
- [48] **Jia Li, Xun Guan, Chen Wang, Hung-Chieh Cheng, Ruoqi Ai, Kangkang**

- Yao, Peng Chen, Zhengwei Zhang, Xidong Duan, X.D.**, (2017). Synthesis of 2D Layered BiI₃ Nanoplates, BiI₃/WSe₂ van der Waals Heterostructures and Their Electronic, Optoelectronic Properties, *Small*, 13.
- [49] **Yang, Y., Wang, C., Hou, J., Dai, J.**, (2003). Raman scattering, far infrared spectrum of BiI₃ nanocrystallites, *Materials Letters*, 57, 2185–2188.
- [50] **Coutinho, N.F., Merlo, R.B., Borrero, N.F.V., Marques, F.C.**, (2018). Thermal Evaporated Bismuth Triiodide (BiI₃) Thin Films for Photovoltaic Applications, *MRS Advances*, 3, 3233–3236.
- [51] **Joseph, Saju Mohan, Jainy Lakshmy, Seetha Thomas, Simil Chakraborty, Brahmananda Thomas, Sabu Kalarikkal, N.**, (2023). A review of the synthesis, properties, and applications of 2D transition metal dichalcogenides and their heterostructures, *Materials Chemistry and Physics*, 297, 127332.
- [52] **Mia, A.K., Meyyappan, M., Giri, P.K.**, (2023). Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Based Biosensors: From Fundamentals to Healthcare Applications, *Biosensors*, 13, 1–28.
- [53] **He, Z., Que, W.**, (2016). Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction, *Applied Materials Today*, 3, 23–56.
- [54] **Jariwala, D., Sangwan, V.K., Lauhon, L.J., Marks, T.J., Hersam, M.C.**, (2014). Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides, *ACS Nano*, 8, 1102–1120.
- [55] **Ganatra, R., Zhang, Q.**, (2014). Few-layer MoS₂: A promising layered semiconductor, *ACS Nano*, 8, 4074–4099.
- [56] **Bao, Q., Hoh, H.Y.**, (2019). 2D materials for photonic and optoelectronic applications, *Elsevier*.
- [57] **Xu, X., Yao, W., Xiao, D., Heinz, T.F.**, (2014). Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides, *Nature Physics*, 10, 343–350.
- [58] **Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., Kis, A.**, (2011). Single-layer MoS₂ transistors, *Nature Nanotechnology*, 6, 147–150.
- [59] **Duerloo, K.A.N., Li, Y., Reed, E.J.**, (2014). Structural phase transitions in two-dimensional Mo- and W-dichalcogenide monolayers, *Nature Communications*, 5, 1–9.
- [60] **Song, S., Keum, D.H., Cho, S., Perello, D., Kim, Y., Lee, Y.H.**, (2016). Room Temperature Semiconductor-Metal Transition of MoTe₂ Thin Films Engineered by Strain, *Nano Letters*, 16, 188–193.
- [61] **Zeng, H., Dai, J., Yao, W., Xiao, D., Cui, X.**, (2012). Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping, *Nature Nanotechnology*, 7,

490–493.

- [62] **Benavente, E., Santa Ana, M.A., Mendizábal, F., González, G.,** (2002). Intercalation chemistry of molybdenum disulfide, *Coordination Chemistry Reviews*, 224, 87–109.
- [63] **Li, X., Zhu, H.,** (2015). Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications, *Journal of Materiomics*, 1, 33–44.
- [64] **Eda, G., Yamaguchi, H., Voiry, D., Fujita, T., Chen, M., Chhowalla, M.,** (2011). Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂, *Nano Letters*, 11, 5111–5116.
- [65] **Castellanos-Gomez, A., Poot, M., Steele, G.A., Van Der Zant, H.S.J., Agraït, N., Rubio-Bollinger, G.,** (2012). Elastic Properties of Freely Suspended MoS₂ Nanosheets, *Advanced Materials*, 24, 772–775.
- [66] **Casillas, G., Santiago, U., Barroñ, H., Alducin, D., Ponce, A., José-Yacamán, M.,** (2015). Elasticity of MoS₂ sheets by mechanical deformation observed by in situ electron microscopy, *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 710–715.
- [67] **Samy, O., Zeng, S., Birowosuto, M.D., El Moutaouakil, A.,** (2021). A Review on MoS₂ Properties, Synthesis, Sensing Applications and Challenges, *Crystals*, Vol. 11, Page 355, 11, 355.
- [68] **Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, C.-Y.C.,** (2010). Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂, *Nano Letters*, 10, 1271–1275.
- [69] **Mak, K.F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., Heinz, T.F.,** (2010). Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor, *Physical Review Letters*, 105, 136805.
- [70] **Hu, J.Q., Shi, X.H., Wu, S.Q., Ho, K.M., Zhu, Z.Z.,** (2019). Dependence of Electronic and Optical Properties of MoS₂ Multilayers on the Interlayer Coupling and Van Hove Singularity, *Nanoscale Research Letters*, 14, 1–13.
- [71] **jaeho Jeon, Sung Kyu Jang, Su Min Jeon, Gwangwe Yoo, Yun Hee Jang, cJin-H.P. and S.L.,** (2015). Layer-controlled CVD growth of large-area two-dimensional MoS₂ films, *Nanoscale*, 7, 1688–1695.
- [72] **Mak, K.F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., Heinz, T.F.,** (2010). Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor, *Physical Review Letters*, 105, 136805.
- [73] **Wendumu, T.B., Seifert, G., Lorenz, T., Joswig, J.O., Enyashin, A.,** (2014). Optical properties of triangular molybdenum disulfide nanoflakes, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5, 3636–3640.
- [74] **Mouri, S., Miyauchi, Y., Matsuda, K.,** (2013). Tunable photoluminescence of

monolayer MoS₂ via chemical doping, *Nano Letters*, 13, 5944–5948.

- [75] **Zheng, B., Chen, Y.**, (2017). Controllable Growth of Monolayer MoS₂ and MoSe₂ Crystals Using Three-temperature-zone Furnace, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 274, 012085.
- [76] **Magda, G.Z., Pető, J., Dobrik, G., Hwang, C., Biró, L.P., Tapasztó, L.**, (2015). Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers, *Scientific Reports*, 5, 1–5.
- [77] **Desai, S.B., Madhvapathy, S.R., Amani, M., Kiriya, D., Hettick, M., Tosun, M., Zhou, Y., Dubey, M., Ager III, J.W., Chrzan, D., Javey, A.**, (2016). Gold-Mediated Exfoliation of Ultralarge Optoelectronically-Perfect Monolayers, *Advanced Materials*, 28, 4053–4058.
- [78] **Cunningham, G., Lotya, M., Cucinotta, C.S., Sanvito, S., Bergin, S.D., Menzel, R., P Shaffer, M.S., Coleman, J.N.**, (2023). Solvent Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides: Dispersibility of Exfoliated Nanosheets Varies Only Weakly between Compounds, *ACS Nano*, 11, 16.
- [79] **Fan, X., Xu, P., Zhou, D., Sun, Y., Li, Y.C., Nguyen, M.A.T., Terrones, M., Mallouk, T.E.**, (2015). Fast and Efficient Preparation of Exfoliated 2H MoS₂ Nanosheets by Sonication-Assisted Lithium Intercalation and Infrared Laser-Induced 1T to 2H Phase Reversion, *Nano Letters*, 15, 5956–5960.
- [80] **Lee, Y.H., Zhang, X.Q., Zhang, W., Chang, M.T., Lin, C. Te, Chang, K. Di, Yu, Y.C., Wang, J.T.W., Chang, C.S., Li, L.J., Lin, T.W.**, (2012). Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition, *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla.), 24, 2320–2325.
- [81] **Bilgin, I., Liu, F., Vargas, A., Winchester, A., Man, M.K.L., Upmanyu, M., Dani, K.M., Gupta, G., Talapatra, S., Mohite, A.D., Kar, S.**, (2015). Chemical Vapor Deposition Synthesized Atomically Thin Molybdenum Disulfide with Optoelectronic-Grade Crystalline Quality, *ACS Nano*, 9, 8822–8832.
- [82] **Novoselov, K.S., Castro Neto, A.H.**, (2012). Two-dimensional crystals-based heterostructures: Materials with tailored properties, *Physica Scripta*.
- [83] **Castellanos-Gomez, A., van Leeuwen, R., Buscema, M., J van der Zant, H.S., Steele, G.A., Venstra A Castellanos-Gomez, W.J., van Leeuwen, R., Buscema, M., J van der Zant, H.S., Steele, G.A., Venstra, W.J.**, (2013). Single-Layer MoS₂ Mechanical Resonators, *Advanced Materials*, 25, 6719–6723.
- [84] **Solís-Fernández, P., Bissett, M., Ago, H.**, (2017). Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures, *Chemical Society Reviews*, 46, 4572–4613.

- [85] **Jawaid, A., Nepal, D., Park, K., Jespersen, M., Qualley, A., Mirau, P., Drummy, L.F., Vaia, R.A.,** (2016). Mechanism for Liquid Phase Exfoliation of MoS₂, *Chemistry of Materials*, 28, 337–348.
- [86] **Yao, Y., Tolentino, L., Yang, Z., Song, X., Zhang, W., Chen, Y., Wong, C.P.,** (2013). High-Concentration Aqueous Dispersions of MoS₂, *Advanced Functional Materials*, 23, 3577–3583.
- [87] **Li, Y., Yin, X., Wu, W.,** (2018). Preparation of Few-Layer MoS₂ Nanosheets via an Efficient Shearing Exfoliation Method, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57, 2838–2846.
- [88] **Tian, X., Wu, J., Li, Q., Li, Y., Chen, Z., Tang, Y., Li, Y.,** (2018). Scalable production of few-layer molybdenum disulfide nanosheets by supercritical carbon dioxide, *Journal of Materials Science*, 53, 7258–7265.
- [89] **Chou, S.S., Huang, Y.K., Kim, J., Kaehr, B., Foley, B.M., Lu, P., Dykstra, C., Hopkins, P.E., Brinker, C.J., Huang, J., Dravid, V.P.,** (2015). Controlling the metal to semiconductor transition of MoS₂ and WS₂ in solution, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 1742–1745.
- [90] **Giri, A., Yang, H., Jang, W., Kwak, J., Thiyagarajan, K., Pal, M., Lee, D., Singh, R., Kim, C., Cho, K., Soon, A., Jeong, U.,** (2018). Synthesis of Atomically Thin Transition Metal Ditelluride Films by Rapid Chemical Transformation in Solution Phase, *Chemistry of Materials*, 30, 2463–2473.
- [91] **Wang, S., Wang, X., Warner, J.H.,** (2015). All chemical vapor deposition growth of MoS₂:h-BN vertical van der Waals heterostructures, *ACS Nano*, 9, 5246–5254.
- [92] **Lee, Y.H., Yu, L., Wang, H., Fang, W., Ling, X., Shi, Y., Lin, C. Te, Huang, J.K., Chang, M.T., Chang, C.S., Dresselhaus, M., Palacios, T., Li, L.J., Kong, J.,** (2013). Synthesis and transfer of single-layer transition metal disulfides on diverse surfaces, *Nano Letters*, 13, 1852–1857.
- [93] **Chen, J., Zhao, X., Tan, S.J.R., Xu, H., Wu, B., Liu, B., Fu, D., Fu, W., Geng, D., Liu, Y., Liu, W., Tang, W., Li, L., Zhou, W., Sum, T.C., Loh, K.P.,** (2017). Chemical Vapor Deposition of Large-Size Monolayer MoSe₂ Crystals on Molten Glass, *Journal of the American Chemical Society*, 139, 1073–1076.
- [94] **Aras, F.G., Avad, J., Yeltik, A.,** (2022). Glass-Assisted Chemical Vapor Deposition-Grown Monolayer MoS₂: Effective Control of Size Distribution via Surface Patterning, *Physica Status Solidi (A)*, 219, 2200503.
- [95] **Shi, Y., Zhou, W., Lu, A.Y., Fang, W., Lee, Y.H., Hsu, A.L., Kim, S.M., Kim, K.K., Yang, H.Y., Li, L.J., Idrobo, J.C., Kong, J.,** (2012). Van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates, *Nano Letters*, 12, 2784–2791.

- [96] **Ozden, A., Ay, F., Sevik, C., Perkgöz, N.K.**, (2017). CVD growth of monolayer MoS₂: Role of growth zone configuration and precursors ratio, *Japanese Journal of Applied Physics*, 56, 06GG05.
- [97] **Perkgoz, N.K., Bay, M.**, (2016). Investigation of single-wall MoS₂ monolayer flakes grown by chemical vapor deposition, *Nano-Micro Letters*, 8, 70–79.
- [98] **Özküçük, G.U., Odacı, C., Şahin, E., Ay, F., Perkgöz, N.K.**, (2020). Glass-assisted CVD growth of large-area MoS₂, WS₂ and MoSe₂ monolayers on Si/SiO₂ substrate, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 105, 104679.
- [99] **Demirtaş, M., Odacı, C., Shehu, Y., Perkgöz, N.K., Ay, F.**, (2020). Layer and size distribution control of CVD-grown 2D MoS₂ using ALD-deposited MoO₃ structures as the precursor, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 108, 104880.
- [100] **Wang, S., Rong, Y., Fan, Y., Pacios, M., Bhaskaran, H., He, K., Warner, J.H.**, (2014). Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition, *Chemistry of Materials*, 26, 6371–6379.
- [101] **Gonca Aras, F., Yeltik, A.**, (2022). Role of gas flow direction on monolayer MoS₂ growth on patterned surfaces via CVD, *Semiconductor Science and Technology*, 38, 015013.
- [102] **Şar, H., Özden, A., Yorulmaz, B., Sevik, C., Kosku Perkgoz, N., Ay, F.**, (2018). A comparative device performance assesment of CVD grown MoS₂ and WS₂ monolayers, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 8785–8792.
- [103] **Korn, T., Plechinger, G., Heydrich, S., Schrettenbrunner, F.-X., Eroms, J., Weiss, D., Schüller, C.**, (2014). Optical Characterization, Low-Temperature Photoluminescence, and Photocarrier Dynamics in MoS₂, *Springer Cham*.
- [104] **Plechinger, G., Schrettenbrunner, F.X., Eroms, J., Weiss, D., Schüller, C., Korn, T.**, (2012). Low-temperature photoluminescence of oxide-covered single-layer MoS₂, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 6, 126–128.
- [105] **Chhowalla, M., Shin, H.S., Eda, G., Li, L.J., Loh, K.P., Zhang, H.**, (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nature Chemistry*, 5, 263–275.
- [106] **Voiry, D., Mohite, A., Chhowalla, M.**, (2015). Phase engineering of transition metal dichalcogenides, *Chemical Society Reviews*, 44, 2702–2712.
- [107] **Miró, P., Audiffred, M., Heine, T.**, (2014). An atlas of two-dimensional materials, *Chemical Society Reviews*, 43, 6537–6554.
- [108] **Nayak, A.P., Pandey, T., Voiry, D., Liu, J., Moran, S.T., Sharma, A., Tan,**

- C., Chen, C.H., Li, L.J., Chhowalla, M., Lin, J.F., Singh, A.K., Akinwande, D.,** (2015). Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide, *Nano Letters*, 15, 346–353.
- [109] **Saito, R., Tatsumi, Y., Huang, S., Ling, X., Dresselhaus, M.S.,** (2016). Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28, 353002.
- [110] **Lee, C., Yan, H., Brus, L.E., Heinz, T.F., Hone, J., Ryu, S.,** (2010). Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂, *ACS Nano*, 4, 2695–2700.
- [111] **Zhao, W., Ghorannevis, Z., Amara, K.K., Pang, J.R., Toh, M., Zhang, X., Kloc, C., Tan, P.H., Eda, G.,** (2013). Lattice dynamics in mono- and few-layer sheets of WS₂ and WSe₂, *Nanoscale*, 5, 9677–9683.
- [112] **Pimenta, M.A., Corro, E. Del, Carvalho, B.R., Fantini, C., Malard, L.M.,** (2015). Comparative study of raman spectroscopy in graphene and MoS₂-type transition metal dichalcogenides, *Accounts of Chemical Research*, 48, 41–47.
- [113] **Carvalho, B.R., Wang, Y., Mignuzzi, S., Roy, D., Terrones, M., Fantini, C., Crespi, V.H., Malard, L.M., Pimenta, M.A.,** (2017). Intervalley scattering by acoustic phonons in two-dimensional MoS₂ revealed by double-resonance Raman spectroscopy, *Nature Communications*, 8.
- [114] **Zhu, C.R., Wang, G., Liu, B.L., Marie, X., Qiao, X.F., Zhang, X., Wu, X.X., Fan, H., Tan, P.H., Amand, T., Urbaszek, B.,** (2013). Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer MoS₂, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88, 121301.
- [115] **Yan, R., Simpson, J.R., Bertolazzi, S., Brivio, J., Watson, M., Wu, X., Kis, A., Luo, T., Hight Walker, A.R., Xing, H.G.,** (2014). Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-dependent Raman spectroscopy, *ACS Nano*, 8, 986–993.
- [116] **Ishigami, M., Chen, J.H., Cullen, W.G., Fuhrer, M.S., Williams, E.D.,** (2007). Atomic structure of graphene on SiO₂, *Nano Letters*, 7, 1643–1648.
- [117] **Shearer, C.J., Slattery, A.D., Stapleton, A.J., Shapter, J.G., Gibson, C.T.,** (2016). Accurate thickness measurement of graphene, *Nanotechnology*, 27.
- [118] **Ly, T.H., Chiu, M.H., Li, M.Y., Zhao, J., Perello, D.J., Cichocka, M.O., Oh, H.M., Chae, S.H., Jeong, H.Y., Yao, F., Li, L.J., Lee, Y.H.,** (2014). Observing grain boundaries in CVD-grown monolayer transition metal dichalcogenides, *ACS Nano*, 8, 11401–11408.
- [119] **Qi, J., Lan, Y.W., Stieg, A.Z., Chen, J.H., Zhong, Y.L., Li, L.J., Chen, C.D., Zhang, Y., Wang, K.L.,** (2015). Piezoelectric effect in chemical

vapour deposition-grown atomic-monolayer triangular molybdenum disulfide piezotronics, *Nature Communications*, 6, 1–8.

[120] **Fornaro, L.**, (2004). Growth of bismuth tri-iodide platelets for room temperature x-ray detection, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 51, 2461–2465.

[121] **Muvva, D.P., Batabyal, S.K., Mamidipudi, G.K.**, (2023). Highly Reactive Crystalline (001) Facet of BiI₃ Hexagonal Nanoplates for Visible Light Photodetectors, *ACS Applied Electronic Materials*, 5, 3708–3714.

[122] **Kim, H., Kim, W., O'Brien, M., McEvoy, N., Yim, C., Marcia, M., Hauke, F., Hirsch, A., Kim, G.T., Duesberg, G.S.**, (2018). Optimized single-layer MoS₂ field-effect transistors by non-covalent functionalisation, *Nanoscale*, 10, 17557–17566.

[123] **Ardahe, M., Hantehzadeh, M.R., Ghoranneviss, M.**, (2020). Effect of Growth Temperature on Physical Properties of MoS₂ Thin Films Synthesized by CVD, *Journal of Electronic Materials*, 49, 1002–1008.

[124] **Wu, C., Luo, S., Luo, X., Weng, J., Shang, C., Liu, Z., Zhao, H., Sawtell, D., Xiong, L.**, (2022). Exploring the photoelectric properties of 2D MoS₂ thin films grown by CVD, *Journal of Materials Research*, 37, 3470–3480.

[125] **Cho, Y.J., Sim, Y., Lee, J.H., Hoang, N.T., Seong, M.J.**, (2023). Size and shape control of CVD-grown monolayer MoS₂, *Current Applied Physics*, 45, 99–104.

[126] **Zhang, Z., Xu, X., Song, J., Gao, Q., Li, S., Hu, Q., Li, X., Wu, Y.**, (2018). High-performance transistors based on monolayer CVD MoS₂ grown on molten glass, *Applied Physics Letters*, 113.

[127] **Singh, M., Ghosh, R., Chen, Y.-S., Yen, Z.-L., Hofmann, M., Chen, Y.-F., Hsieh, Y.-P.**, (2022). Chemical vapor deposition merges MoS₂ grains into high-quality and centimeter-scale films on Si/SiO₂, *RSC Advances*.

[128] **Baek, S.H., Choi, Y., Choi, W.**, (2015). Large-Area Growth of Uniform Single-Layer MoS₂ Thin Films by Chemical Vapor Deposition, *Nanoscale Research Letters*, 10.

[129] **Mohapatra, P.K., Deb, S., Singh, B.P., Vasa, P., Dhar, S.**, (2016). Strictly monolayer large continuous MoS₂ films on diverse substrates and their luminescence properties, *Applied Physics Letters*, 108.